

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Josip Tadić

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada:  
Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Josip Tadić

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na pomoći savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Alar, dr. sc. Ivanu Stojanoviću, te svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, koji su mi omogućili izradu diplomskog rada u prostorijama Katedre za zaštitu materijala, na bezuvjetnoj pomoći u svakom trenutku izrade ovog rada.

Zahvaljujem se kolegi Vladimiru Macuri na pomoći i korisnim savjetima.

Naročito se zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i kolegama na strpljenju, povjerenju i iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Josip Tadić

---



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Josip Tadić**

Mat. br.: 0035174135

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje kemijske postojanosti PACVD slojeva**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Evaluation of corrosion behavior of the PACVD coated layers**

Opis zadatka:

PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) je postupak dobivanja tankih slojeva (različitog sastava i svojstava) kemijskim putem potpomognuto plazmom. Obradci s PACVD slojevima imaju višestruko povećanu otpornost na različite mehanizme trošenja, povećanu otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim radnim temperaturama i mali koeficijent trenja. Korozijska postojanost je jedno od najvažnijih svojstava PACVD slojeva, te je njezino ispitivanje neophodno provoditi u svrhu karakterizacije slojeva. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS- Electrochemical impedance spectroscopy) je jedna od metoda ispitivanja korozijske postojanosti slojeva kojom se na elektrodu (uzorak) dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). U teorijskom dijelu rada iz literature potrebno je opisati PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) postupak dobivanja tankih slojeva te opisati raspoložive metode ispitivanja korozijske postojanosti slojeva.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je:

- primjenom kalotesta odrediti debljinu PACVD slojeva,
- usporediti rezultate korozijske postojanosti određene primjenom metode anodne i katodne polarizacije (Tafel) s elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) različitih slojeva dobivenih PACVD postupkom.

Za navedena ispitivanja koristiti laboratorije Zavoda za materijale te laboratorija za zaštitu materijala Zavoda za zavarene konstrukcije FSB-a.

Zadatak zadan:

7. svibnja 2015.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Rok predaje rada:

9. srpnja 2015.

Predviđeni datum obrane:

15., 16. i 17. srpnja 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Čajner

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. PODJELA POSTUPAKA POVRŠINSKE OBRADE MATERIJALA .....	2
2.1. Postupci modificiranja površina .....	3
2.1.1. Mehaničko modificiranje .....	4
2.1.2. Toplinsko modificiranje .....	4
2.1.3. Toplinsko-kemijsko modificiranje .....	4
2.2. Postupci prevlačenja .....	5
2.2.1. Toplinska prevlačenja .....	6
2.2.2. Mehanička prevlačenja .....	6
2.2.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje .....	7
2.2.4. Kemijsko prevlačenje .....	7
2.2.5. Elektrokemijsko prevlačenje .....	7
2.3. Granične vrste postupaka .....	8
2.3.1. Implementacija iona .....	8
2.3.2. Anodna oksidacija .....	9
2.3.3. Postupci difuzijskog prevlačenja .....	9
3. POSTUPCI PREVLAČENJA IZ PARNE FAZE .....	11
3.1. PVD postupak .....	12
3.2. CVD postupak .....	15
3.2.1. Osnovni materijali prevlačenja .....	15
3.2.2. Načela CVD postupka .....	16
3.2.3. Svojstva obratka .....	20
3.2.4. Parametri CVD postupka .....	22
3.2.5. Prednosti i nedostaci CVD postupka .....	23
3.2.6. Različite varijante CVD postupka .....	25
3.3. PACVD (plazmom potpomognut CVD) postupak .....	27
3.3.1. Parametri PACVD procesa .....	28
3.3.2. Prednosti i nedostaci PACVD procesa .....	28
4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA .....	29

4.1.	Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike).....	29
4.1.1.	Određivanje korozijskog potencijala.....	31
4.1.2.	Tafelova ekstrapolacija .....	32
4.2.	Ispitivanja izmjeničnom strujom .....	35
4.2.1.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	35
5.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	39
5.1.	Mjerenje debljine prevlake kalotesterom .....	40
5.2.	Elektrokemijska DC ispitivanja.....	45
5.2.1.	Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka A2.....	48
5.2.2.	Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka B1 .....	49
5.2.3.	Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka C2 .....	50
5.2.4.	Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka C3 .....	51
5.2.5.	Usporedba rezultata.....	52
5.3.	Mjerenje elektrokemijske impedancije.....	53
5.3.1.	Ispitivanja uzorka B1 elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ....	54
5.3.2.	Usporedba rezultata uzorka B1 dobivenih Tafel metodom i EIS.....	55
6.	ZAKLJUČAK .....	56
	LITERATURA.....	57

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1.</b> Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [3] .....	3
<b>Slika 2.</b> Modificiranje površine [4].....	3
<b>Slika 3.</b> Prevlačenje površine [4] .....	6
<b>Slika 4.</b> Granične vrste postupaka [4] .....	8
<b>Slika 5.</b> Debljine slojeva i temperature postupaka [4] .....	10
<b>Slika 6.</b> Dijelovi obrađeni postupcima prevlačenja iz parne faze [6] .....	11
<b>Slika 7.</b> Shematski prikaz fizikalnog taloženja iz parne faze [4] .....	13
<b>Slika 8.</b> Shematski prikaz uređaja za PVD postupak [7] .....	14
<b>Slika 9.</b> Pojedinačni koraci CVD postupka [2].....	16
<b>Slika 10.</b> Shematski prikaz CVD uređaja [2].....	17
<b>Slika 11.</b> Moguće izvedbe CVD reaktora: a )horizontalni, b) vertikalni, c) polu-plosnati, d) bubnjasti, e) višestruko pločasti [8] .....	18
<b>Slika 12.</b> Prikaz toplinskih pukotina CVD prevlaka prije i poslije poliranja[10].....	21
<b>Slika 13.</b> Hrapavost površine rezne oštrice alata prije i poslije poliranja[10] .....	21
<b>Slika 14.</b> Tlak i temperatura odvijanja različitih vrsta CVD procesa [12] .....	26
<b>Slika 15.</b> Presjek MTCVD višeslojne prevlaka [12].....	26
<b>Slika 16.</b> Prikaz PACVD procesa [13].....	27
<b>Slika 17.</b> Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [15] .....	30
<b>Slika 18.</b> Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$ [15].....	32
<b>Slika 19.</b> Prikaz Tafelove ekstrapolacije [15] .....	34
<b>Slika 20.</b> Sinusoidalni val za narinuti potencijal ( $E$ ) i rezultirajuću struju ( $I$ ) [14] .....	36
<b>Slika 21.</b> Vektor opisan realnim $I'$ i imaginarnim $I''$ koordinatama [14] .....	37
<b>Slika 22.</b> Kalotester za mjerenje debljine sloja [21] .....	41
<b>Slika 23.</b> Ispitni uzorak s kalotama za analizu .....	43
<b>Slika 24.</b> Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [22] .....	43
<b>Slika 25.</b> Specifične izmjere otiska.....	44
<b>Slika 26.</b> Oprema za DC ispitivanja [22] .....	46
<b>Slika 27.</b> Ispitna ćelija (lijevo), radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču (desno) [22].....	47
<b>Slika 28.</b> Polarizacijska krivulja ispitanog uzorka A2 pri sobnoj temperaturi .....	48

<b>Slika 29.</b> Polarizacijska krivulja ispitanog uzorka B1 pri sobnoj temperaturi.....	49
<b>Slika 30.</b> Polarizacijska krivulja ispitanog uzorka C2 pri sobnoj temperaturi.....	50
<b>Slika 31.</b> Polarizacijska krivulja ispitanog uzorka C3 pri sobnoj temperaturi.....	51
<b>Slika 32.</b> Oprema za EIS ispitivanja .....	53
<b>Slika 33.</b> EIS ispitivanje uzorka B1 u 3,5%-tnoj otopini NaCl .....	54



## POPIS TABLICA

<b>Tablica I.</b> Podjela CVD postupaka [4] .....	19
<b>Tablica II.</b> Usporedba CVD i PVD postupka [8] .....	24
<b>Tablica III.</b> Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [17-19] .....	39
<b>Tablica IV.</b> Parametri toplinske obrade ispitivanih uzoraka .....	40
<b>Tablica V.</b> Tijek postupka ispitivanja debljine prevlake kalotesterom .....	41
<b>Tablica VI.</b> Parametri postupka.....	42
<b>Tablica VII.</b> Rezultati debljine prevlake uzoraka A2 i B1 u $\mu\text{m}$ .....	45
<b>Tablica VIII.</b> Rezultati debljine prevlake uzoraka C2 i C3 u $\mu\text{m}$ .....	45
<b>Tablica IX.</b> Rezultati DC ispitivanja za uzorak A2.....	48
<b>Tablica X.</b> Rezultati DC ispitivanja za uzorak B1 .....	49
<b>Tablica XI.</b> Rezultati DC ispitivanja za uzorak C2.....	50
<b>Tablica XII.</b> Rezultati DC ispitivanja za uzorak C3 .....	51
<b>Tablica XIII.</b> Usporedba rezultata DC ispitivanja za uzorke A2 i C2 .....	52
<b>Tablica XIV.</b> Usporedba rezultata DC ispitivanja za uzorke C2 i C3 .....	52
<b>Tablica XV.</b> Rezultati ispitivanja uzorka B1 elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom .....	54
<b>Tablica XVI.</b> Usporedba rezultata različitih metoda ispitivanja za uzorak B1 .....	55

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$v_{kor}$	mm/god	Brzina korozije
$I_{kor}$	A	Jakost korozijske struje
$E_{kor}$	V	Korozijski potencijal
$E_{ok}$	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Gustoća materijala
$j$	A/m <sup>2</sup>	Gustoća struje
$j_0$	A/m <sup>2</sup>	Gustoća struje izmjene
$\eta$	mV	Prenapon
$F$	9,648 · 10 <sup>4</sup> C/mol	Faradayeva konstanta
$R$	8,314 J/Kmol	Opća plinska konstanta
$T$	K	Termodinamička temperature
$I(t)$	A	Trenutačna struja
$A$	V	Maksimalna amplituda
$\Delta E$	V	Amplituda sinusoidalnog vala
$\omega$	rad/s	Frekvencija
$f$	Hz	Frekvencija
$\varphi$		Fazni kut
$I'$	A	Realna komponenta strujnog vala
$I''$	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
$I_{uk}$	A	Ukupna struja
$R_{el}, R_{\Omega}, R_1$	$\Omega$	Otpor elektrolita
$b_a$	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
$b_c$	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca

## SAŽETAK

PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je postupak dobivanja tankih slojeva kemijskim putem potpomognuto plazmom. Obradci s PACVD slojevima imaju višestruko povećanu otpornost na različite mehanizme trošenja, povećanu otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim radnim temperaturama i mali koeficijent trenja. Korozijska postojanost je jedno od najvažnijih svojstava PACVD slojeva.

U teorijskom dijelu rada opisan je postupak fizikalnog (PVD – *Physical Vapour Deposition*) i kemijskog (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) prevlačenja, te njihove prednosti, nedostaci, područja primjene i trendovi razvoja. Detaljno je opisan PACVD postupak dobivanja tankih slojeva te su opisane raspoložive metode ispitivanja korozijske postojanosti slojeva.

U eksperimentalnom dijelu rada korištena su tri različita čelika od tri različitih proizvođača. Primjenom kalotesta određene su debljine PACVD slojeva, ispitana su elektrokemijska svojstva slojeva u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi te su uspoređeni rezultati korozijske postojanosti određene primjenom metode anodne i katodne polarizacije (Tafel) s elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorak B1 a za ostale uzorke su uspoređeni rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije.

## **KLJUČNE RIJEČI**

PACVD, korozijska postojanost, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Tafelova ekstrapolacija, polarizacijski otpor

## **KEY WORDS**

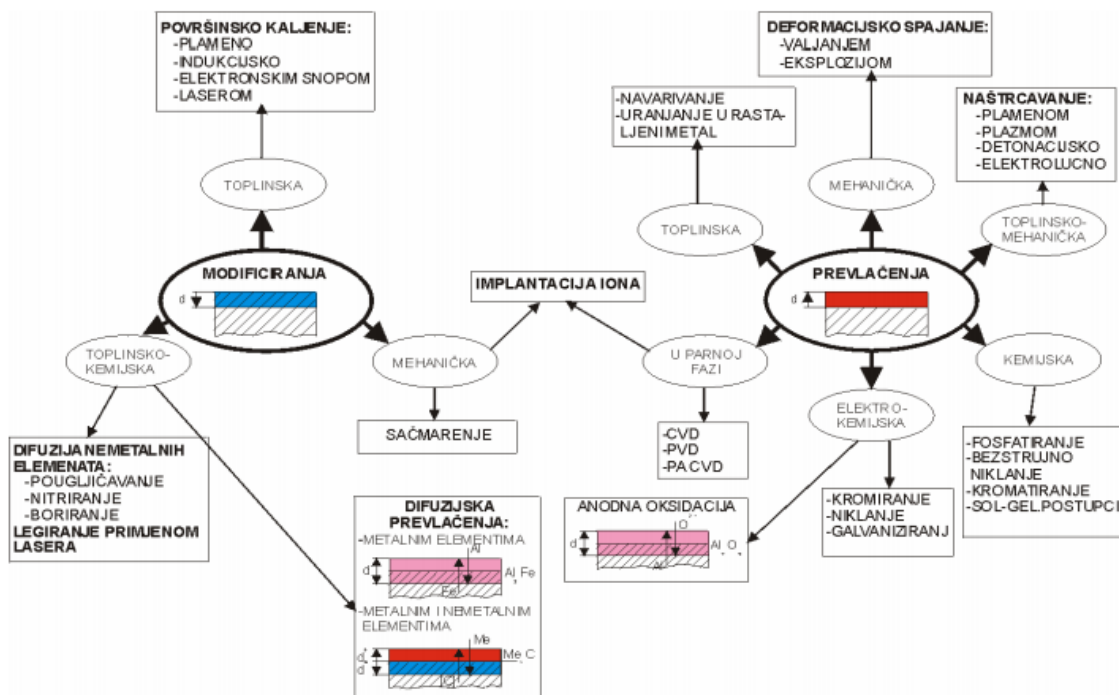
PACVD, corrosion stability, electrochemical impedance spectroscopy, Tafel extrapolation, polarization resistance

# 1. UVOD

Koncept prevlačenja površina pojavio se 50-tih godina na osnovi anatomije životinja gdje se korištenjem kože osiguravala zaštita ljudskog organizma u ekstremnim uvjetima. Prve prevlake koje su se pojavile bile su metalne i koristile su se u svrhu zaštite od korozije, no razvojem znanosti kao i tehnoloških postupaka do danas pojavile su se različite vrste i nemetalnih prevlaka, te postupaka prevlačenja koje pokrivaju široko područje primjene. Svojstva površinskih slojeva raznih dijelova vrlo često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primjene. Svojstva površine mogu se mijenjati promjenom njezinih sastava i strukture ili na način da se na površinu nanese sloj drugog materijala. Iz tog se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. Inženjerstvo površina kao novo područje oplemenjivanja funkcionalnih površina dijelova, donosi niz postupaka koji su iz laboratorijskih uvjeta prerasli u komercijalne tehnologije za nanošenje ili modificiranje površina osnovnog materijala. U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je veoma intenzivan i povezan je s razvojem tehnike na mnogim osnovnim područjima znanosti i tehnologije [1].

## 2. PODJELA POSTUPAKA POVRŠINSKE OBRADJE MATERIJALA

Prevlake su postale nezaobilazne za zaštitu alata i strojnih dijelova i danas se primjenjuju na oko 70 – 75 % alata [2]. Povećavaju otpornost trošenju, produljuju životni vijek, proširuju područje primjene određenog tipa alata ili strojnog dijela, omogućuju veće brzine obrade. Na osnovi temeljnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa obavljena je podjela i klasifikacija postupaka obrade površina. Osnovna je podjela na postupke modificiranja i na postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini (**slika 1**). Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva. Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima kao i kombinacijom dva ili više procesa. Osim toga, niti osnovnu podjelu postupaka nije moguće primijeniti kod graničnih slučajeva kod kojih su prisutni elementi karakteristični za obje skupine. U posljednje vrijeme se primjenjuju i tzv. duplex postupci koji uključuju dvije vrste postupaka u slijedu [3].



Slika 1. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [3]

## 2.1. Postupci modificiranja površina

Modificiranje je postupak kod kojeg površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti materijala (slika 2). Modificiranje površinskih slojeva metalnih materijala može se provesti primjenom postupka koji se u osnovi razlikuje prema vanjskom djelovanju koje može biti mehaničko, toplinsko ili toplinsko-kemijsko [3].



Slika 2. Modificiranje površine [4]

### **2.1.1. Mehaničko modificiranje**

Mehaničkim unošenjem tlačnih napetosti u površinski sloj metalnog materijala provode se promjene u kristalnoj rešetki (pomicanje i umnožavanje dislokacija) što pridonosi povećanju otpornosti površine. To se provodi postupcima kontroliranog sačmarenja površina konstrukcijskih dijelova, najčešće zupčanika, u cilju dodatnog povećanja nosivosti boka zuba i povišenja dinamičke izdržljivosti zupčanika [3].

### **2.1.2. Toplinsko modificiranje**

Unošenjem toplinske energije u površinski sloj strojnih dijelova izrađenih od čelika i željeznih ljevova omogućava se površinsko kaljenje. Pri visokoj gustoći toplinske energije i kratkim trajanjima, ugrijavanje je ograničeno samo na površinski sloj. Postupci površinskog kaljenja su već dugi niz godina veoma zastupljeni u industrijskoj praksi. Osim plamenog i indukcijanskog zagrijavanja, u novije se vrijeme primjenjuju i noviji postupci ugrijavanja primjenom elektronskog snopa ili primjenom lasera [3].

### **2.1.3. Toplinsko-kemijsko modificiranje**

U ovoj podskupini su postupci u kojima se, osim unošenja toplinske energije, unošenjem drugih kemijskih elemenata mijenja kemijski sastav a time i mikrostruktura i svojstva površinskih slojeva. Nemetalni se elementi mehanizmom difuzije unose u površinski sloj metalnog materijala. U industriji strojogradnje mnogo se primjenjuju postupci pougljičavanja, nitriranja te kombinirani postupci istovremene difuzije ugljika i dušika (karbonitriranje i nitrokarburiranje) kao i varijante sa sumporom ili s kisikom [3]

- Pougljičavanje se provodi u sklopu cjelovitog postupka cementiranja kojim se postiže visoka otpornost na umor površine kod čelika za cementiranje. U primjeni je veliki broj postupaka pougljičavanja od primjene posebnih granulata, solnih kupki i plinskih atmosfera (generatorskih, sintetičkih, ioniziranih) [3].



- Postupci nitriranja također su u širokoj primjeni. Postoji veliki broj postupaka itehnologija u solnim kupkama, plinskim i ioniziranim atmosferama. Najčešće se osim dušika u površinski sloj istovremeno uvode i drugi nemetalni elementi (C, O, S) tako da su to postupci nitrokarburiranja, nitrooksikarburiranja, sulfonitriranja i dr. [3]
- Postupci karbonitriranja (istovremena difuzija ugljika i dušika) relativno malo se primjenjuju u industrijskoj praksi premda oni daju svojstva koja sadrže pozitivne karakteristike pougljičavanja (cementiranja) i nitriranja. Postoje postupci visokotemperaturnog karbonitriranja (s promjenom mikrostrukture u jezgri) i postupci niskotemperaturnog karbonitriranja (bez promjene mikrostrukture u jezgri) [3].
- U ovu skupinu spadaju i postupci boriranja kojima se pri povišenim temperaturama postižu veoma tvrdi slojevi borida koji imaju visoku otpornost prema abrazijskom mehanizmu trošenja. Premda se radi o postupcima koji ne zahtijevaju velika ulaganja, oni nisu našli široku primjenu u praksi [3].
- U skupinu toplinsko kemijskog modificiranja spadaju i postupci površinskog legiranja primjenom lasera. To su novi postupci koji obećavaju velike mogućnosti, međutim, za sada njihova primjena nije široka, vjerojatno i radi visokih troškova opreme [3].

## 2.2. Postupci prevlačenja

Prevlačenje površina je postupak kod kojeg se površinski sloj stvara na polaznoj površini materijala (**slika 3**). I kod postupka prevlačenja se primjenjuju različiti postupci koji se prema temeljnom mehanizmu (toplinski, mehanički ili u kombinaciji) mogu svrstati u sljedeće podskupine: toplinska prevlačenja, mehanička prevlačenja, toplinsko-mehanička prevlačenja, kemijska prevlačenja, elektrokemijska prevlačenja, prevlačenja u parnoj fazi [3].



**Slika 3.** Prevlačenje površine [4]

### **2.2.1. Toplinska prevlačenja**

Površinski sloj nastaje primjenom topline za rastaljivanje metalnog materijala koji potom kristalizira na površini obrađivanog osnovnog metalnog materijala. Tako se nanose metalni slojevi postupcima navarivanja i postupcima uranjanja u rastaljeni metal. Navarivanja se provode u cilju povećanja otpornosti na trošenje kao i za povećanje otpornosti prema kemijskom utjecaju. Obično su to deblji slojevi širokog polja tolerancija dimenzija koji se i nakon istrošenja mogu regeneracijom obnoviti [3].

### **2.2.2. Mehanička prevlačenja**

Mehaničkim djelovanjem ostvaruje se deformacijsko spajanje različitih metalnih materijala koji imaju bitno različita svojstva, najčešće otpornost prema kemijskom djelovanju. Pored ranijih postupaka spajanja primjenom toplog valjanja (platiranje limova), sve više se primjenjuje eksplozijsko spajanje [3]

### **2.2.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje**

Toplinskom energijom se rastali dodatni materijal a rastaljene čestice mehaničkim udarom usmjeravaju na površinu obrađivanog predmeta te tamo kristaliziraju. Različitim postupcima naštrcavanja (plamenom, plazmom, detonacijski, elektrolučno) nanose se različiti metali i legure i mješavine s keramičkim materijalima u cilju povećanja otpornosti na trošenje ali u cilju povećanja otpornosti prema kemijskom djelovanju. Za razliku od navarivanja, naštrcavanjem se nanose tanji slojevi jednolike debljine a moguće ih je također naknadno obnavljati [3].

### **2.2.4. Kemijsko prevlačenje**

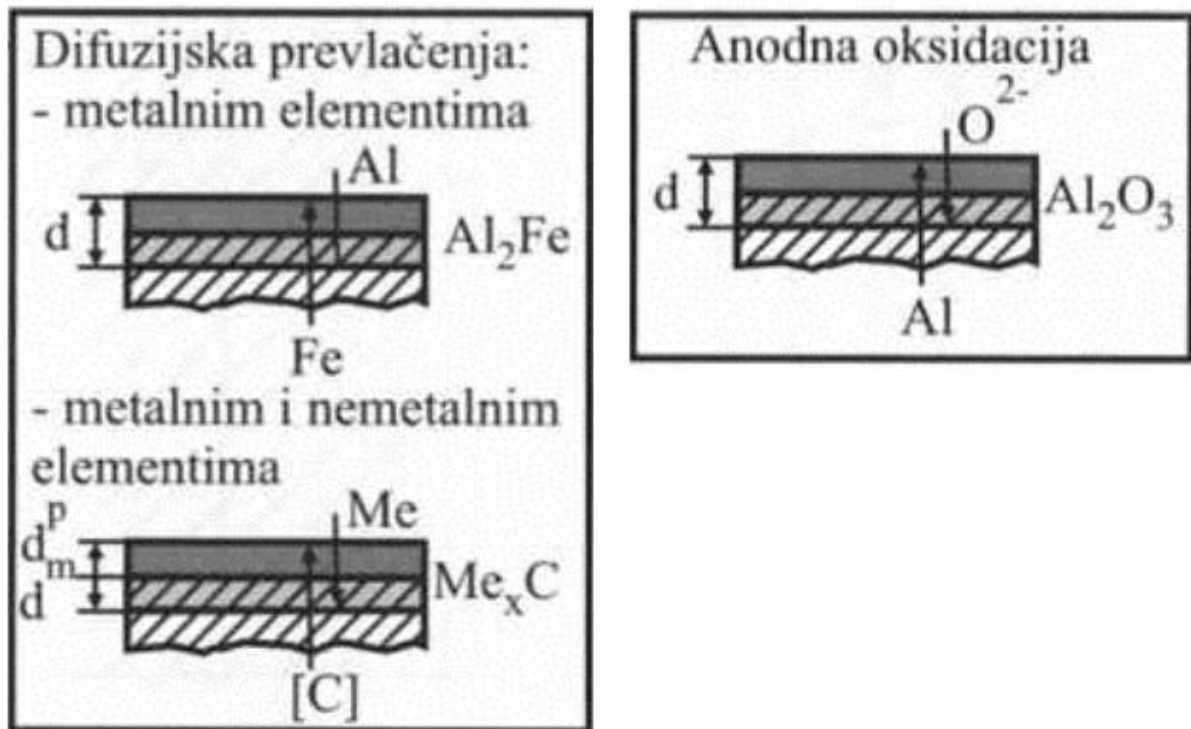
Postupci kemijskog prevlačenja primjenjuju se uglavnom radi povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. To su postupci fosfatiranja, bezstrujnog nikljanja, kromatiranja i sol-gel postupci. Neke vrste tako dobivenih površinskih slojeva imaju, osim povišene otpornosti prema koroziji, i povišenu otpornost na trošenje [3]

### **2.2.5. Elektrokemijsko prevlačenje**

Ovi se postupci uglavnom primjenjuju u cilju povećanja otpornosti prema koroziji i kemijskom djelovanju. Kromirani površinski slojevi imaju pored visoke otpornosti prema koroziji i povišenu tvrdoću i otpornost na trošenje ("tvrdi krom"). Lokalno nanoseni slojevi mogu se obnavljati nakon istrošenja [3].

### 2.3. Granične vrste postupaka

Osim navedenih, postoje i postupci koji se ne mogu jednoznačno svrstati u dvije osnovne skupine (modificiranje i prevlačenje) jer sadrže elemente procesa koji spadaju objema skupinama (**slika 4**):



Slika 4. Granične vrste postupaka [4]

#### 2.3.1. Implementacija iona

Provodi se u parnoj fazi pri čemu se ioni (najčešće dušika) ubrzavaju u površinu i na taj način mehaničkim poticajem uvode u rešetku obrađivanog metalnog materijala. Primjena ovih postupaka za sada je još ograničena na uža specifična područja [3].

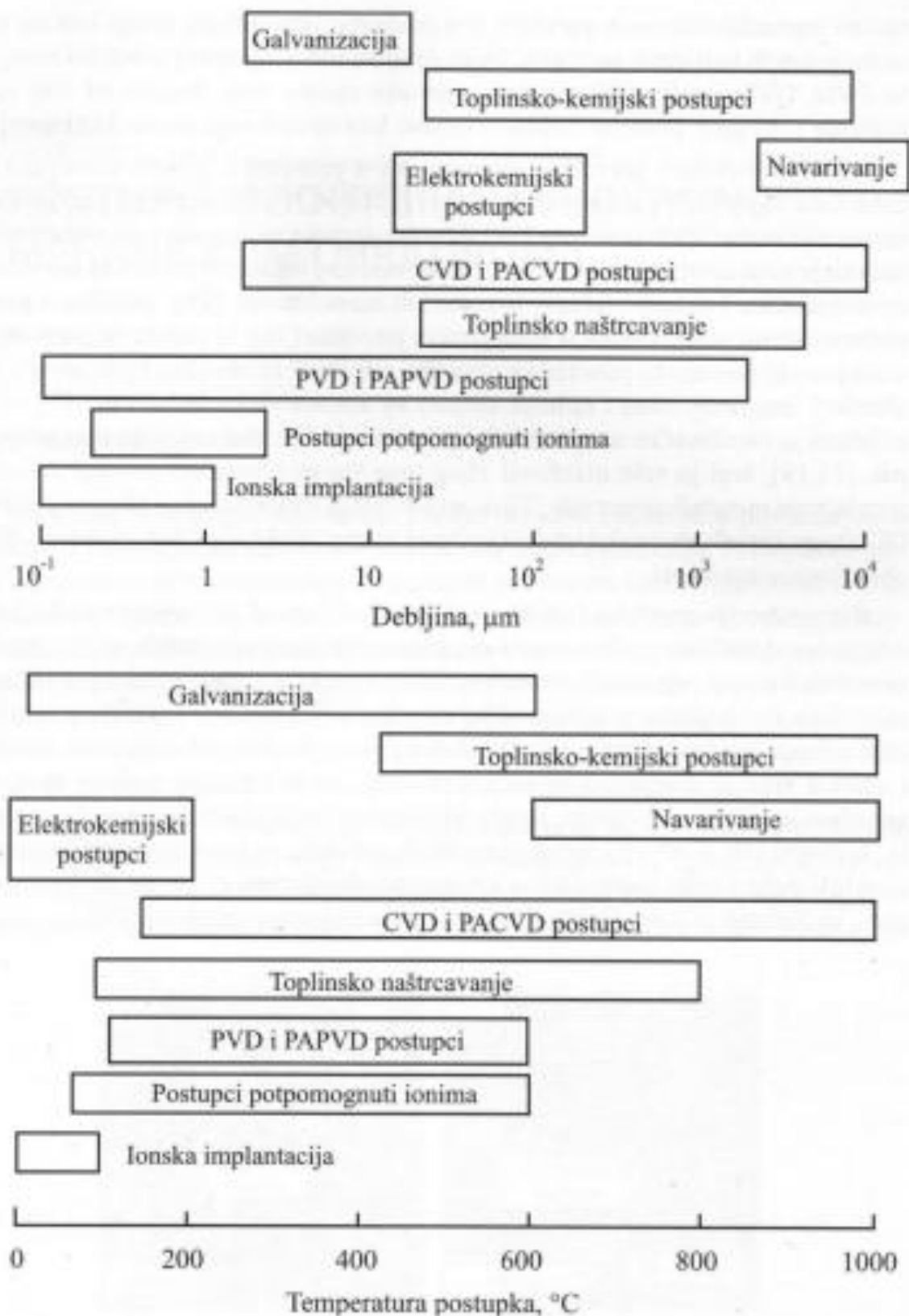
### **2.3.2. Anodna oksidacija**

Anodnom oksidacijom se u elektrokemijskom procesu stvara površinski sloj oksidiranjem obrađivanog aluminija u tvrdi spoj oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Osim visoke otpornosti prema koroziji, ovaj sloj ima i visoku otpornost na trošenje te predstavlja značajnu tribološku prevlaku za mekani aluminij i njegove legure [3].

### **2.3.3. Postupci difuzijskog prevlačenja**

Sadrže elemente procesa karakteristične za modificiranje i za prevlačenje:

- Difuzijom metalnih elemenata u osnovni metalni materijal nastaje sloj intermetalnog spoja pri čemu se površinski sloj osnovnog materijala "troši" za stvaranje "prevlake" na površini.
- U ovu prijelaznu podskupinu spadaju i postupci difuzijskog prevlačenja kod kojih se istovremeno obavlja proces difuzije metalnih i nemetalnih elemenata. To su postupci difuzijskog stvaranja tvrdih karbidnih slojeva koji se razvijaju kao alternativa postupcima CVD i PVD jer ne zahtijevaju velika investicijska ulaganja [3].



**Slika 5.** Debljine slojeva i temperature postupaka [4]

### 3. POSTUPCI PREVLAČENJA IZ PARNE FAZE

U posljednje vrijeme posebno je intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja iz parne faze na području izradbe konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećavanja njihove otpornosti i trajnosti. Prevučeni konstrukcijski elementi imaju niži koeficijent trenja i višestruko dužu trajnost nego ne prevučeni dijelovi. Kod ovih se postupaka ne radi strogo o termokemijskim (difuzijskim) obradama. Adsorpcija ovdje igra važnu ulogu u učvršćivanju sloja na podlogu, a nakon toga slijedi proces taloženja-prevlačenje novim slojem (depozitom). Kod ovih postupaka radi se o postignuću zaštitnog sloja različitog sastava u odnosu na podlogu, gdje je važno napomenuti da taj sloj nije difundirao u površinske slojeve podloge, nego je samo nanesen poput, npr. sloja bakra, nikla, kroma itd. Kod postupaka prevlačenja treba spomenuti da se u parnoj fazi nanose stabilni i tvrdi spojevi koji spadaju u podskupine neoksidne keramike ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$  itd.), oksidne keramike ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , itd.), metaloorganskih spojeva Me: CH ( $\text{W}_{97}\text{C}_3$ ) te dijamantu sličnog ugljika (DLC) [5]. Postoje postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi CVD (eng. *Chemical Vapour Deposition*) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*).



**Slika 6.** Dijelovi obrađeni postupcima prevlačenja iz parne faze [6]

### 3.1. PVD postupak

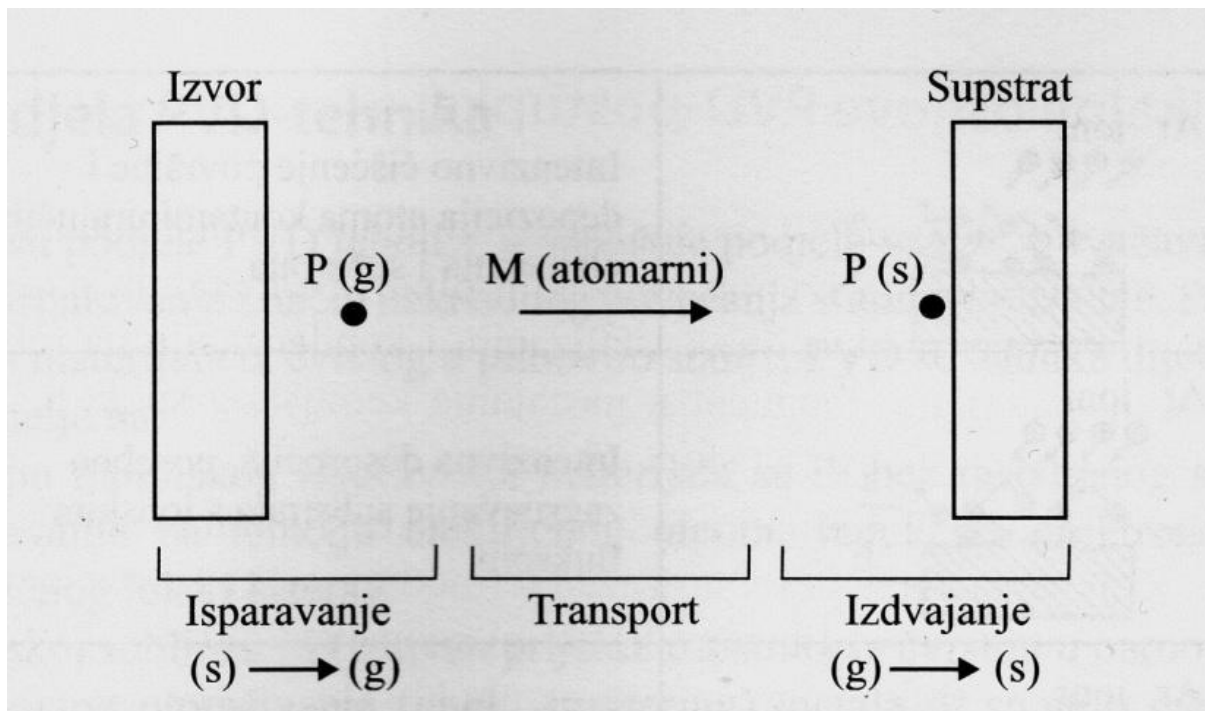
PVD (engl., *PVD – Physical Vapour Deposition*) je tzv. fizikalni postupak nanošenja prevlaka iz parne faze. To znači da se deponirani materijal, dobiven na fizikalni način, iz čvrste faze prenosi (naparivanjem ili naprašivanjem) u parnu fazu, od izvora kroz vakuum ili plazmu na osnovni materijal, gdje se naknadno parna faza kondenzira u obliku tankog filma. Ovim se postupkom mogu postići tanke prevlake od gotovo svih elemenata. Debljina PVD prevlaka je najčešće 2-5 μm za jednoslojne, a do 15 μm za višeslojne prevlake. U nekim slučajevima debljina prevlake može dostići i do 100 μm (npr. CrN prevlaka). Brzina depozicije kod nanošenja PVD prevlaka je 3-18 μm/h. Alati (iz brzoreznih čelika) s PVD prevlakama (TiN) za tribološke primjene koriste se od 1980-ih godina. S PVD prevlakama povećava se otpornost na trošenje, kemijska postojanost u agresivnim uvjetima primjene, smanjuje se koeficijent trenja, povećava se toplinska otpornost i poboljšava izgled proizvoda (dekorativnost).

Danas se u industriji alata ne radi bez nanošenja prevlaka jer su troškovi zbog zastoja, kojima je uzrok istrošenost alata, veći od troškova nanošenja prevlaka. Zaštitnom se prevlakom mogu poboljšati tribološka svojstva nehrđajućih čelika, aluminija, magnezija i Ti legura, koji sve više zamjenjuju klasične materijale (konstrukcijski čelik). Te materijale karakterizira mala specifična masa (osim nehrđajućih čelika) i velika čvrstoća, iako su relativno meki i stoga slabije otporni prema abrazijskom trošenju.

Bitne pretpostavke za dobivanje tankih slojeva PVD postupcima su dovoljno dobra prionljivost između sloja prevlake i osnovnog materijala te kompaktna morfologija sloja (kompaktni fini kristalni stupnjeviti rast kristala u slojevima).

Temperature odvijanja PVD postupka su one kod kojih nema faznih transformacija (150-500 °C) što je i omogućilo brz razvoj ovog postupka. Bitna pozitivna značajka svih PVD postupaka je da nema neke najniže temperature odvijanja procesa, nego je optimalna temperatura osnovnog materijala i maksimalna temperatura kod koje se ne mijenjaju svojstva čvrstoće osnovnog materijala. Kod svih PVD postupaka nanošenje tankih slojeva odvija se u tri faze (**slika 7**) [4].





**Slika 7.** Shematski prikaz fizikalnog taloženja iz parne faze [4]

(P-čestice, g-plinovito stanje, s-čvrsto stanje)

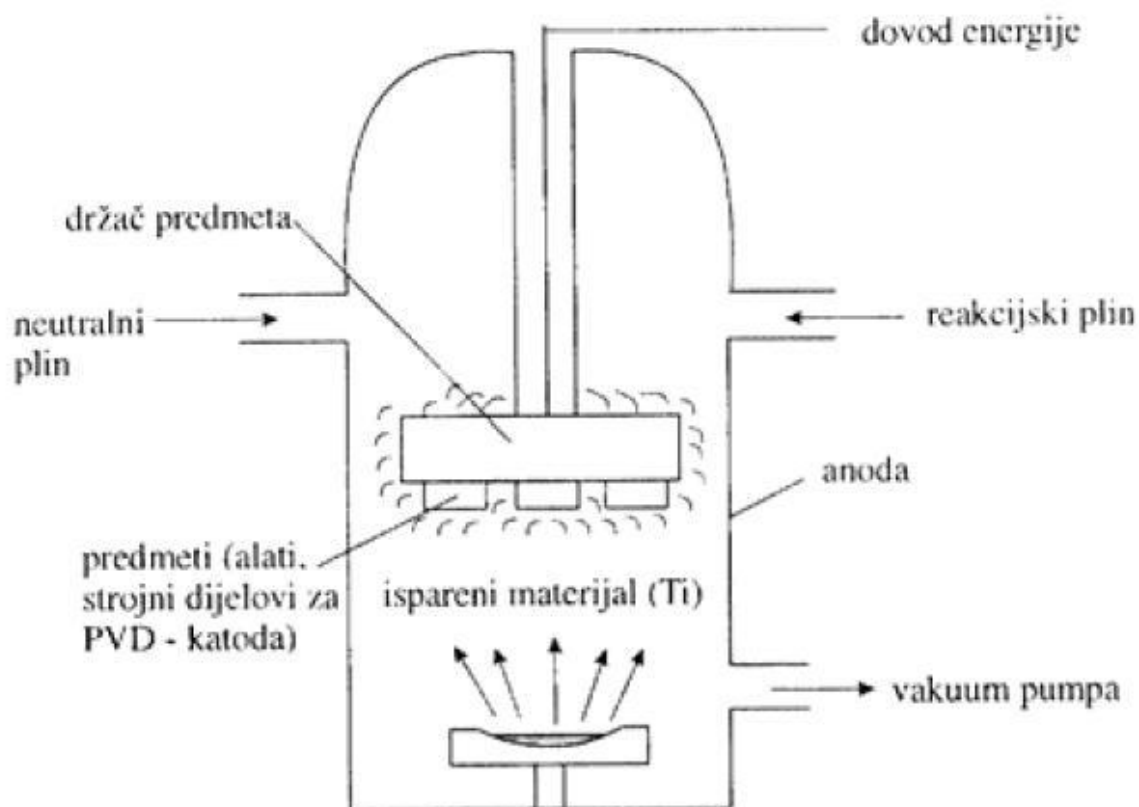
Brojne su podjele PVD postupaka, a današnje podjele najčešće uvažavaju dva mjerila: način isparavanja i način naknadnog povećanja stupnja ionizacije. Prema načinu provođenja materijala iz čvrstog u plinovito stanje, PVD postupci se dijele na one koje se temelje na:

- principu toplinskog isparavanja materijala sa ili bez rastaljenog supstrata (uz zagrijavanje na temelju električnog otpora, indukcije, elektronskog snopa, električnog luka i lasera),
- toplinskoj sublimaciji (izravan prijelaz supstrata iz čvrstog u parno stanje),
- na principu otprašivanja (engl., *sputtering*) metala ili spoja u čvrstom stanju (ionsko i pomoću plazme) [4].

Uglavnom su u uporabi postupci napašivanja elektronskim snopom, električnim lukom te katodno napašivanje. Ovi postupci su u prednosti, jer je na osnovi postizive gustoće energije moguće prevesti u parno stanje sve materijale.

Uređaj za nanošenje PVD prevlaka sastoji se od:

- vakumske komore (kvadratnoga, cilindričnog oblika ili njihove kombinacije),
- opreme za depoziciju (isparavanje i napašivanje),
- sustava za stvaranje i održavanje vakuma (uljne i difuzijske pumpe),
- sustava za dopremu reaktivnih plinova,
- električnog ili magnetnog sustava (npr., pomoćne elektrode),
- pomoćnih komponenti uređaja (za predgrijavanje, vodom hlađeni elementi),
- sustava za fiksiranje i pomak (npr., rotacija osnovnog materijala),
- kontrolni sustav (PC za kontrolu procesa depozicije, sustav za mjerenje parametara stupnja ionizacije procesa prevlačenja) [4]



**Slika 8.** Shematski prikaz uređaja za PVD postupak [7]

## 3.2. CVD postupak

Kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*, skraćeno CVD) je metoda za dobivanje gustih strukturalnih dijelova ili prevlaka [8]. Predstavlja niz kemijskih reakcija koje transformiraju plinske molekule i metalne čestice u čvrsti materijal, u obliku tankog sloja, na površinu supstrata (osnove).

CVD postupak je vrlo prilagodljiv i koristi se za proizvodnju prevlaka, prahova, vlakana i dr. Upotrebom CVD-a moguće je nanošenje većine metalnih ili nemetalnih elemenata, uključujući silicij, kao i kemijskih spojeva kao što su karbidi, nitridi, boridi, oksidi, intermetalni spojevi i mnogi drugi. CVD prevlačenje posebno je prošireno na ona područja primjene gdje su već osnovni najkvalitetniji materijali dostigli svoja granična svojstva, što je naročito slučaj kod alata za obradbu odvajanjem čestica od tvrdog metala i alata za oblikovanje deformiranjem od visokolegiranih alatnih čelika.

Područja primjene CVD prevlaka je široko, posebno u područjima kod kojih se traži povećana otpornost na trošenje, koroziju, eroziju, otpornost na toplinske promjene. Tehnologija CVD koristi se u poluvodičkoj industriji, u fotoelektričnoj i optoelektroničkoj opremi, za kompozite, u nuklearnoj tehnologiji, u biomedicini, u mikro i nano uređajima itd.

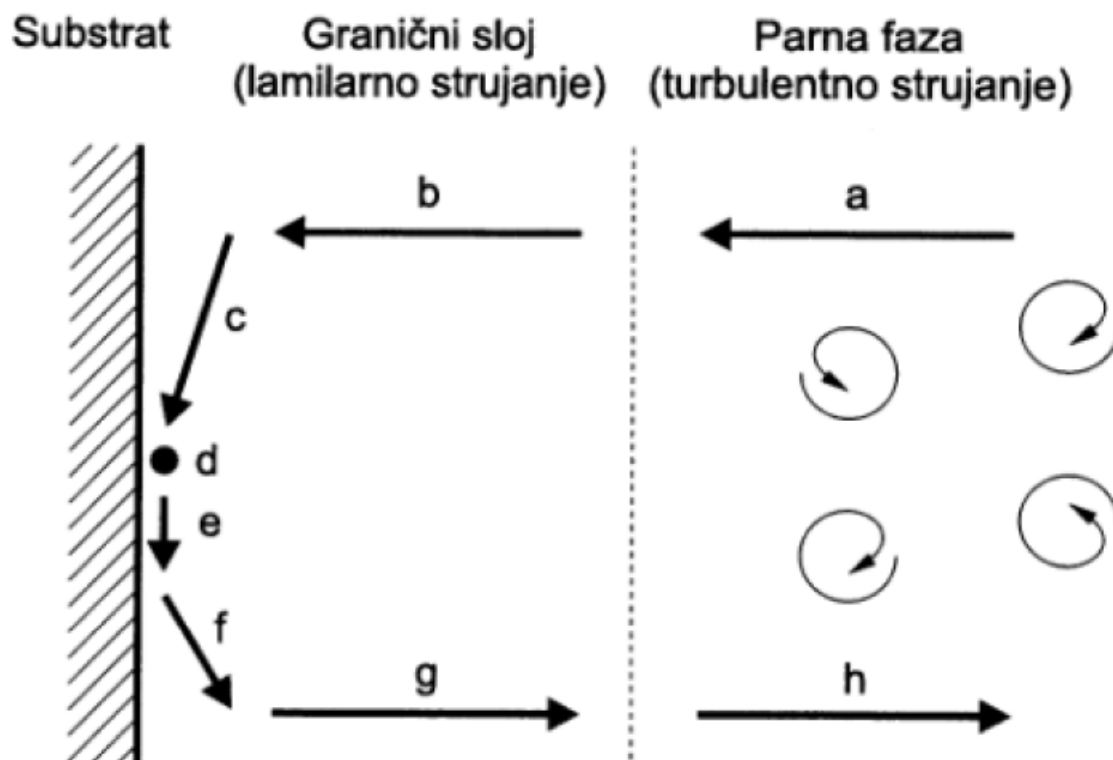
### 3.2.1. Osnovni materijali prevlačenja

Najprikladniji materijali za ovaj način prevlačenja jesu tvrdi metali i cermeti (metalnokeramički kompoziti). Visokolegirani alatni čelici, brzorezni čelici i čelici za hladan rad nisu prikladni za ovaj postupak prevlačenja iz nekoliko razloga [2]:

- nakon CVD-a slijedi hlađenje u peći, a tako postiziva intenzivnost hlađenja nije dovoljna da se visokolegirani čelici, inače kaljivi na zraku, prevedu u optimalnu strukturu kaljenja,
- temperatura prevlačenja nije usklađena s optimalnom temperaturom austenitizacije,
- za kaljive čelike mora se zbog toga nakon prevlačenja provesti toplinska obrada.

### 3.2.2. Načela CVD postupka

Ukupni proces taloženja sastoji se od dva događaja koji vremenski slijede jedan iz drugoga (**slika 9**). Pri tome najsporiji od njih određuje brzinu ukupnog procesa taloženja. Kod relativno niskih temperatura reakcija na površini (točka b) određena je brzinom, što ima za posljedicu da sloj raste, doduše sporo, ali jednolično na svim plohama osnovnog materijala. Na višim temperaturama difuzija plinova je određena graničnim laminiranim slojem koji postaje faktor koji određuje brzinu. Budući da taj granični sloj kod kompleksno formiranih dijelova na osnovi različitog strujanja i pristupačnosti nije jednolike debljine, dolazi do nejednolikog rasta sloja pri čemu na nepovoljno smještenim mjestima sloj raste polagano i ostaje ukupno tanji, nego na slobodno pristupačnim plohama. Kod još viših temperatura homogena reakcija reaktanata u plinskoj fazi može izazivati znatne učinke, koji dovode do stvaranja prašine što djeluje nepovoljno na rast sloja. Kao optimalnu temperaturu za CVD prevlačenje treba birati područje na kojem je ukupna reakcija još reakcijski kontrolirana, a utjecaj difuzije, tj. rezultirajuće nejednoličnosti debljine slojeva još prihvatljiv [2].

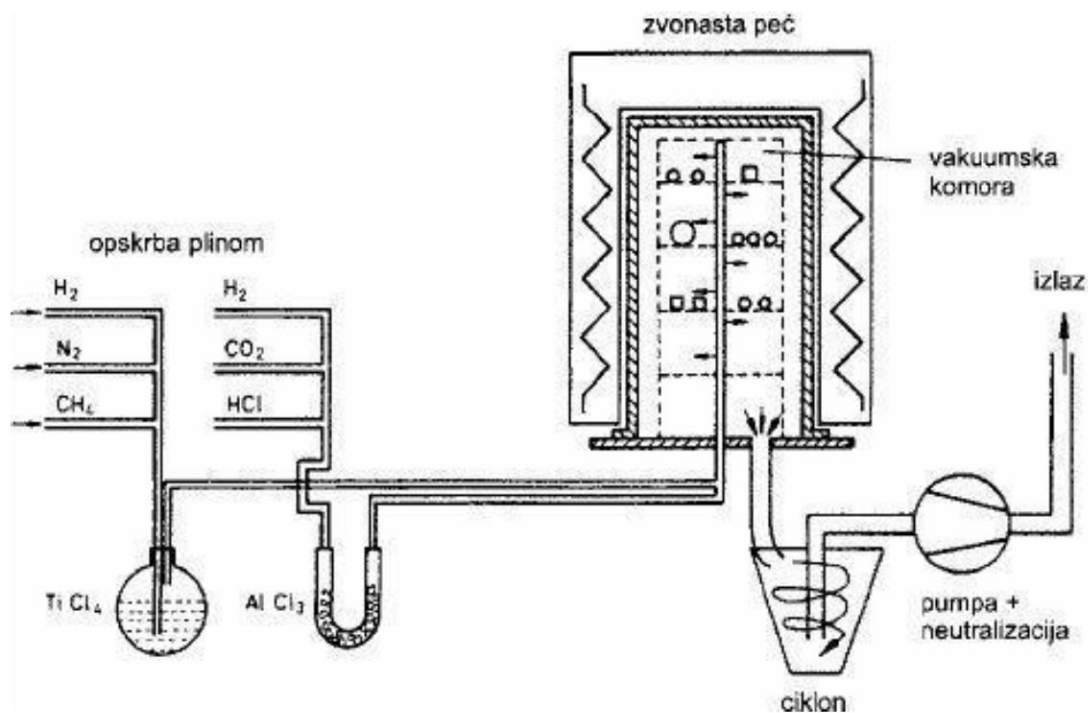


**Slika 9.** Pojedinačni koraci CVD postupka [2]

Kod CVD postupka jasno su definirani koraci po kojima se odvijaju reakcije što je vidljivo na **slici 9**, a to su [2]:

- a) i h) transport plinovitih reaktanata, odnosno nusprodukata u plinskoj fazi kroz prisilnu konvekciju,
- b) i g) transport reaktanata, odnosno nusprodukata u laminarnom graničnom sloju uslijed difuzije,
- c) adsorpcija reaktanata na površini osnovnog materijala,
- d) reakcija adsorbiranih reaktanata uz stvaranje tvrdog spoja,
- e) površinska difuzija djelića koji stvaraju tvrdi spoj i ugradnja kristala rastućeg tvrdog sloja,
- f) desorpcija plinskih nusprodukata od strane površine osnovnog materijala.

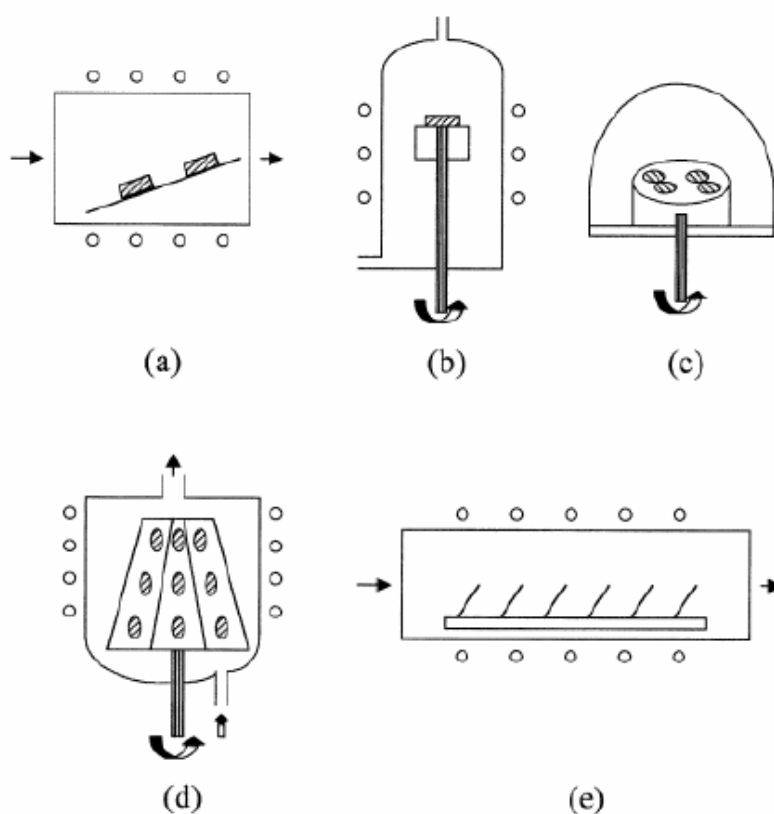
Uređaj za CVD shematski je prikazan na **slici 10**. Priprema dijelova koje treba prevući sastoji se od temeljitog čišćenja pri čemu se otklanjaju slobodne čestice i ostaci maziva. Nakon stavljanja u komoru iz komore se evakuira zrak i tada se supstrat u reducirajućoj atmosferi zagrijava na optimalnu temperaturu obrade između 900 °C i 1000°C, da bi se depasivirala površina osnovnog materijala.



**Slika 10.** Shematski prikaz CVD uređaja [2]

Iako se CVD reaktori značajno razlikuju, svi imaju nekoliko zajedničkih komponenti [3]: reakcijska posuda, izvor reaktivnih plinova, zagrijani supstrat, izlazni sistem produkata reakcije. Glavna funkcija CVD reaktora je zagrijavanje supstrata do temperature prevlačenja, a može biti s toplim i hladnim stjenkama.

Reaktor s toplim stjenkama za zagrijavanje koristi peć u koju se smještaju supstrati, a zagrijavanje je indirektno. Najčešće se koristi elektrootporna peć. Kod reaktora s hladnim stjenkama zagrijava se samo supstrat i držač supstrata, indukcijono ili elektrootporno, dok je stjenka reaktora hladna. U ovako izvedenim reaktorima reakcija taloženja odvija se samo na supstratu, sa zanemarivim stupnjem taloženja na stjenkama reaktora. Iako su ovi reaktori kompleksniji, dopuštaju bolju kontrolu procesa, ali se zbog konvekcije topline može stvoriti koncentrirani gradijent reaktivnih vrsta i kao rezultat stvoriti nejednolične prevlake. To se izbjegava izvođenjem procesa pri niskom tlaku. Kao što je prikazano (**slika 11**) postoje različite izvedbe CVD reaktora.



**Slika 11.** Moguće izvedbe CVD reaktora: a) horizontalni, b) vertikalni, c) polu-plosnati, d) bubnjasti, e) višestruko pločasti [8]

U sljedećoj tablici (**tablica I.**) su prikazani CVD postupci s obzirom na vrstu energije za aktivaciju kemijske reakcije.

**Tablica I.** Podjela CVD postupaka [4]

Postupak	Izvor topline	Temp (°C)	Tlak	Napomena
Topilinski CVD	VF Indukcijsko Otporno Radijacijsko Infracrveno	800 – 2000	Atmosferski – APCVD Niski tlak – LPCVD Ultravisoki vakum – UHVCVD Brzotopilinski – RT - CVD	Za metalne filmove (Al, Au, Cu, Mo, Pt, W) mikroelektroniku, optoelektroniku i opremu za konverziju energije, zaštitne prevlake, poluvodiče, dielektrike, keramičke zaštitne prevlake
Plazma CVD – PACVD	Plazma	300 – 700	0,01 – 0,13 Pa	Za topilinski osjetljive supstrate: metali niske $T_f$ , polimeri, Al, oemeti i čelike, keramičke zaštitne prevlake itd.
Laserski CVD – LCVD	Laser		0,13 – 101,3 kPa	Za nanošenje Al, C, Cd, Au, Ni, Pt, Si, W, Sn, halida itd.
Foto CVD – PCVD	Lučne lampe, CO <sub>2</sub> laser		1,01 – 101,3 kPa	Za poluvodičke filmove na širokom spektru materijala od Si
Metaloorganski CVD – MOCVD		300 – 800	3,9 – 10,6 kPa	Za brojne elektroničke dijelove: poluvodiči, tanki dielektrici, organski polimeri, mikročipovi, karbidi, nitridi, oksinitrokarbidi, za CD, DVD, komunikacije
Epitaksijalna				Kombinira neke od prednosti tehnika
depozicija kemijskim snopom - CBE		450 – 550	Visoki vakum < 0,0133 Pa	fizikalne i kemijske depozicije. Debljina filma je uniformna
Atomarna depozicija sloja - ALE			Nizak i visok tlak	Za dobivanje ultratankih filmova za poluvodiče, okside, nitride, za nanošenje slojeva monokristala itd.
Kemijska parna infiltracija – CVI		Niska temperatura	Nizak tlak	Za dobivanje visokočvrstih Si – karbida, C – C kompozita
Fluidizirani CVD		1000	Nizak tlak	Za deponiranje Si, Ti, TiN, Zr, ZrN, Al na čeliku, Cu, Cu-Ni legurama itd.

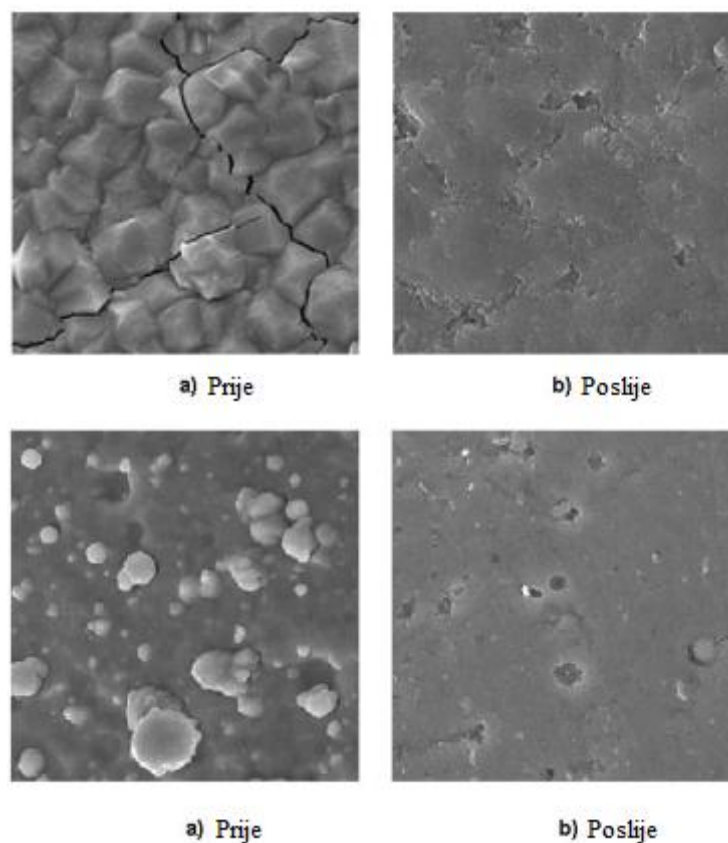
Osnovna funkcija CVD reaktora je zagrijavanje supstrata do temperature depozicije. Toplo-zidni reaktor koristi peć za zagrijavanje (najčešće elektrootporna peć), u koju se postavljaju supstrati koji se indirektno zagrijavaju, dok kod hladno-zidnog reaktora se zagrijava samo supstrat i držač na koji je pričvršćen (najčešće indukcijski).

U CVD procesu koriste se inertni ( $N_2$ , Ar), reduktivni ( $H_2$ ) i reaktivni plinovi ( $CH_4$ ,  $CO_2$ , vodena para,  $NH_4$ ,  $Cl_2$  itd.)

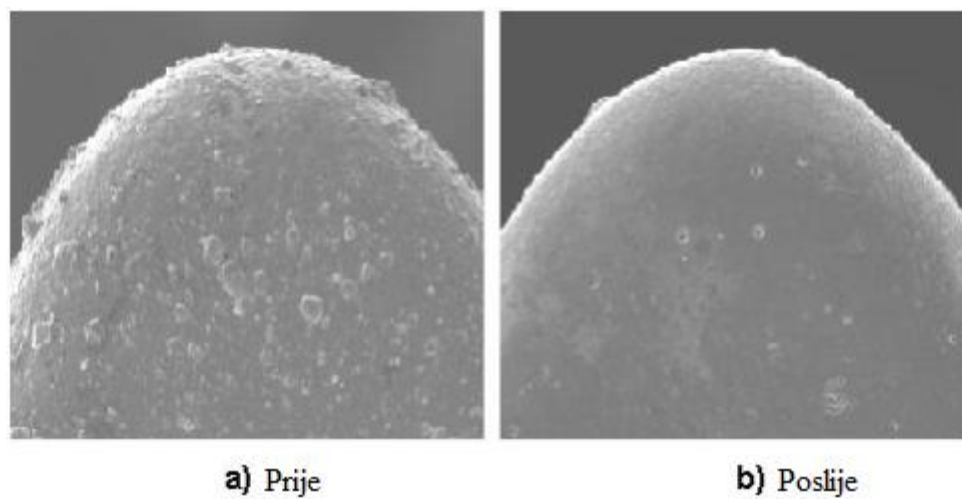
### 3.2.3. Svojstva obratka

CVD prevlačenje s tvrdim slojevima poboljšava otpornost na adheziju i abraziju, dok se ostala svojstva kao npr. maksimalni dopušteni površinski pritisak, dinamička izdržljivost i savojna čvrstoća mijenjaju samo malo [2]. CVD prevlake na tvrdim metalima imaju zaostala vlačna naprezanja na sobnoj temperaturi koja se mogu uočiti kao pukotine (**slika 12**) [10]. Te pukotine ne utječu na adheziju prevlake, ali mogu uzrokovati pucanje uslijed nekontinuirane strojne obradbe (npr. osovina s utorom za klin). Pucanja mogu također biti uzrokovana hrapavošću površine, stoga je razvijen jedan relativno novi pristup koji se bavi hrapavošću površine nakon nanošenja prevlake primjenom poliranja (**slika 13**)





**Slika 12.** Prikaz toplinskih pukotina CVD prevlaka prije i poslije poliranja[10]



**Slika 13.** Hrapavost površine rezne oštrice alata prije i poslije poliranja[10]

Dobivena glatka prevlaka ima povećano samopodmazivanje i čvršće se drži za podlogu nego netretirane prevlake.

### 3.2.4. Parametri CVD postupka

Glavni parametri CVD procesa kao temperatura, pritisak, koncentracija plinskih reaktanata i ukupni tok plina, zahtijevaju preciznu kontrolu i praćenje [8]. CVD postupak se odvija kroz kemijske reakcije u koje spadaju piroliza, oksidacija, redukcija, hidroliza ili njihova kombinacija. Odgovarajuća kemijska reakcija određuje i zahtjevani opseg temperatura. Temperatura prevlačenja se mora dostići i održavati s ciljem da se reakcija odvija na supstratu a ne u plinskoj fazi, i sa odgovarajućom mikrostrukturom (npr. veličina zrna i oblik). Male promjene temperature (npr.  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ) mogu izmijeniti reakciju i uzrokovati taloženje prevlake lošije kvalitete. Sposobnost reagirajućih plinova da dospiju do površine supstrata i temperatura na kojoj je reakcija difuzijski limitirana su važni u postizanju ravnomjernosti prevlake.

CVD procesi se provode na tlakovima od atmosferskog pa do visokog vakuuma. Parametri kao što su temperatura supstrata, brzina plinskog toka, geometrija reaktora i viskozitet plina utječu na fenomene prijenosa u graničnom sloju. Ovo utječe na strukturu i sastav nanesenog sloja. Mnogi CVD procesi se odvijaju pri ukupnom tlaku plina dosta ispod atmosferskog gdje kemijske reakcije postaju važnije u određivanju karakteristika nanesenog sloja. Postoji ovisnost između količine plinskih produkata reaktanata i njihove putanje kretanja u reaktoru i oko supstrata. Optimiranje plinskog toka tijekom dovodenja reaktanata do supstrata jedan je od najvažnijih parametara za dobivanje zadovoljavajućih prevlaka. Osiromašenje reaktantima može dovesti do nejednolike debljine prevlake, a ova pojava se može izbjeći:

- pomicanjem ili rotiranjem supstrata,
- poboljšanjem miješanja i periodičnom promjenom pravca plinskog toka,
- postavljanjem supstrata pod nagibom (npr.  $\sim 45$  stupnjeva).

Prionjivost između supstrata i prevlake se može poboljšati izbjegavanjem:

- kontaminacije supstrata,
- nagrizanja korozivnih neizreagiranih nus-proizvoda na supstratu i formiranja stabilnih spojeva sa slabim vezama na međupovršini prevlaka-supstrat,
- stvaranja jezgara (nukleacija) u homogenoj plinskoj fazi koje može prouzrokovati formiranje slabo prijanjajućih slojeva praha,

- osiromašnja plinskog izvora koje može izazvati razlike u sastavu plina i debljini prevlaka sa različitom raspodjelom unutrašnjih napetosti.

### **3.2.5. Prednosti i nedostaci CVD postupka**

Glavna prednost CVD procesa leži u činjenici da su reaktanti koji se koriste plinovi, čime se preuzimaju mnoge njihove korisne osobine. CVD postupak nudi i mnoge druge prednosti u odnosu na druge procese prevlačenja [8] :

- sposobnost proizvodnje visoko čistih prevlaka i postizanje visoke gustoće,
- može se nanositi širok spektar elemenata i kemijskih spojeva,
- ekonomična proizvodnja, budući da se istovremeno može prevlačiti više dijelova,
- dobivanje uniformnih slojeva s dobrom reproduktivnošću i adhezijom pri umjereno visokim brzinama taloženja,
- brzina prevlačenja se može lako podešavati,
- umjereni troškovi procesa za konvencionalni CVD postupak,
- viša temperatura procesa osigurava dobro prianjanje podloge i prevlake,
- sposobnost kontrole kristalne strukture i površinske morfologije.

No, CVD proces ima i brojne nedostatke [8] :

- korištenje toksičnih, korozivnih, zapaljivih i/ili eksplozivnih plinova. Ovi nedostaci se mogu ukloniti korištenjem varijanti CVD-a koje koriste po okolinu manje štetne plinove,
- teškoće u nanošenju višekomponentnih materijala s kontroliranom stehiometrijom korištenjem izvora različitih porijekla, jer različiti izvori imaju različite brzine isparavanja. Ovo se može izbjeći korištenjem kemijskih izvora istog porijekla,
- upotreba sofisticiranijih reaktora i/ili vakuum sistema kao što je CVD niskog pritiska ili ultra visokog vakuuma, plazmom potpomognuti CVD i foto potpomognuti CVD uzrokuje povećanje troškova proizvodnje,
- CVD na visokim temperaturama može imati negativne učinke na karbidnu osnovu, gubitkom ugljika na rubovima supstrata, uslijed čega nastaje krhki sloj,
- visoka temperatura nanošenja može uzrokovati krhkost i ostale strukturalne promjene u materijalu podloge.

U **tablici II** prikazana je usporedba CVD i PVD postupaka.

**Tablica II.** Usporedba CVD i PVD postupka [8]

CVD	PVD
Sofisticirani reaktor i/ili vakuumski sustav	Sofisticirani reaktor i vakuumski sustav
Jednostavnija oprema za nanošenje za koju nije predviđen vakuumski sustav u varijantama CVD-a kao što su ESAVD, FAVD i CCVD	Vakuumski sustav je definitivno neophodan da bi se olakšalo generiranje parnih vrsta i povećao srednji put parnih vrsta do dolaska na supstrat
Skupe tehnike za LPCVD, plazmom potpomognute CVD, foto potpomognute CVD, MOCVD, ALEP, EVD Relativno jeftine tehnike za AACVD i FACVD	Skupe tehnike
Proces "izvan zone vidokruga". Stoga, one mogu: • prevlačenje komponenti složenih oblika • nanošenje prevlaka sa dobrom i odgovarajućom pokrivenošću	Proces "u zoni vidokruga". Stoga, one imaju: • poteškoće u prevlačenju komponenti složenih oblika • probleme sa pokrivenošću
Težnja ka korištenju isparljivih/toksičnih kemijskih prekursora Manje isparljivo/"prijateljski" za okolinu Prekursori su osvojeni kod varijanti CVD kao što su ESAVD i CCVD	Težnja ka korištenju skupih sinteriranih meta/izvora koje imaju poteškoća u : • nanošenju na velikim površinama • variranju sastava i stehiometrije depozita
Prekursori iz više izvora teže da proizvode nestehiometrijske slojeve Prekursori iz jednog izvora nadilaze ove probleme	Više meta ili jedna meta imaju poteškoća u kontroli stehiometrije slojeva jer različiti elementi isparavaju ili se raspršavaju pri različitim brzinama, izuzev kod metode laserskim odvajanjem
Visoke temperature nanošenja kod konvencionalne CVD Niske do umjerenih temperatura nanošenja se mogu ostvariti upotrebom varijanti CVD kao što su plazmom potpomognuta CVD, foto potpomognuta CVD, MOCVD, ESAVD	Niske do umjerene temperature

*ESAVD - Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition,*

*CCVD - Combustion Chemical Vapour Deposition,*

*LPCVD - Low Pressure Chemical Vapour Deposition,*

*MOCVD - Metal Organic Chemical Vapour Deposition,*

*EVD - Electrochemical Vapour Deposition,*

*AACVD - Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition,*

*FACVD - Flame Assisted Chemical Vapor Deposition.*

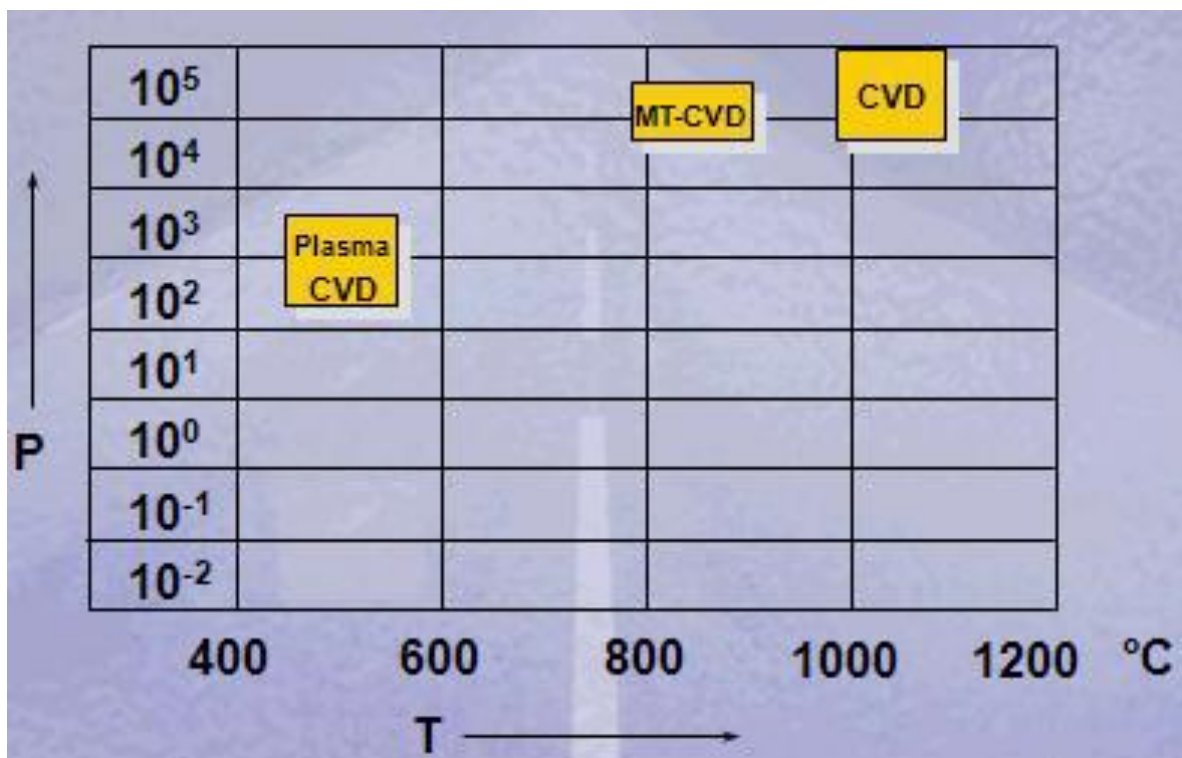
### 3.2.6. Različite varijante CVD postupka

Konvencionalni CVD, tzv. toplinski aktivirani, postupak koristi toplinsku energiju za pokretanje kemijske reakcije. Konvencionalni postupak može se dalje podijeliti prema tlaku pod kojim se odvija proces[8]:

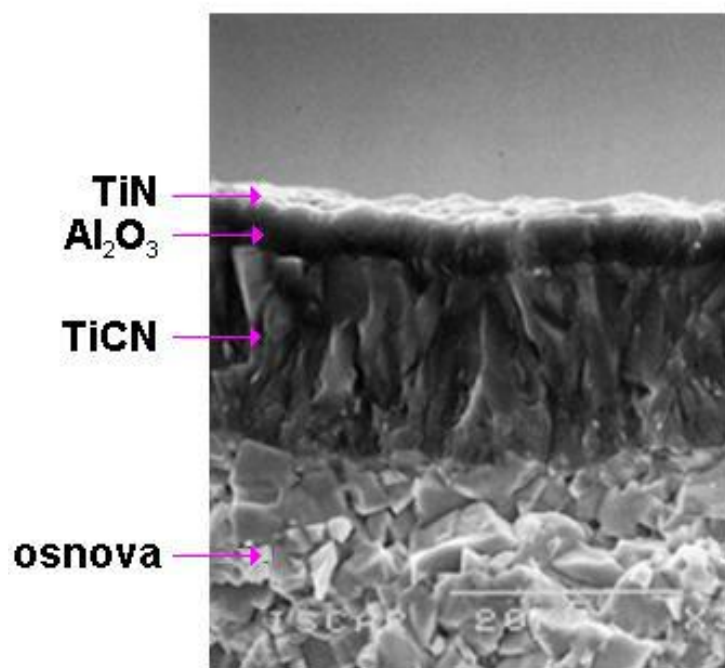
- kemijsko prevlačenje iz parne faze pri atmosferskom tlaku (engl. *Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*, skraćeno APCVD)
- kemijsko prevlačenje iz parne faze pri niskom tlaku (engl. *Low Pressure Chemical Vapour Deposition*, skraćeno LPCVD). Tlak kod kojeg se odvija proces je između 0,01 i 1,33 kPa.
- kemijsko prevlačenje iz parne faze pri ultra visokom vakuumu (engl. *Ultra High Vacuum Chemical Vapour Deposition*, skraćeno UHVCVD). Tlak kod kojeg se odvija proces je manji od  $10^{-4}$  kPa.

Međutim, CVD reakcija se također može inicirati upotrebom različitih izvora energije. To daje razlog i za upotrebu drugih vrsta CVD postupaka od kojih su za prevlačenje alata od tvrdog metala najvažnije:

- kemijsko prevlačenje iz parne faze potpomognuto plazmom (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, skraćeno PACVD)
- srednje temperaturno kemijsko prevlačenje iz parne (engl. *Medium Temperature Chemical Vapour Deposition*, skraćeno MTCVD), koje omogućuje nanošenje prevlake na temperaturama od 700-900°C[11]. Smanjena temperatura procesa i brže nanošenje kod MTCVD održava žilavost materijala podloge i smanjuje mogućnost pucanja prevlake zbog povišene temperature. Prevlake dobivene MTCVD procesom su žilavije nego obične CVD prevlake, a to povišenje žilavosti rezultira u minimalnom krhanju alata i kvalitetnijom završnom površinom pri obradi nehrđajućeg čelika i ostalih materijala koji su skloni navarivanju na rezni alat. Rezni alati sa MTCVD prevlakama se primjenjuju za nekontinuiranu strojnu obradu, kod tokarenja.



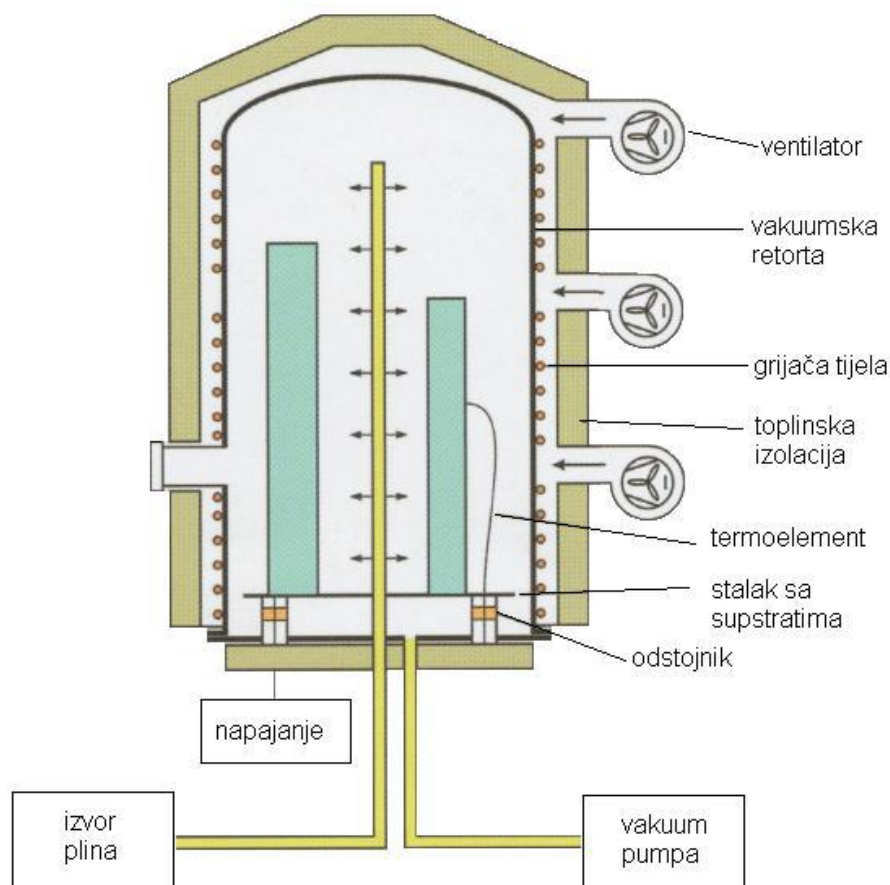
**Slika 14.** Tlak i temperatura odvijanja različitih vrsta CVD procesa [12]



**Slika 15.** Presjek MTCVD višeslojne prevlaka [12]

### 3.3. PACVD (plazmom potpomognut CVD) postupak

Plazmom potpomognuti CVD (PACVD) postupak prevlačenja koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije za odvijanje taloženja na niskim temperaturama i umjerenim brzinama. Dovođenje električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa rezultira dijeljenjem plina i na taj način se proizvodi plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju prilikom sudaranja s elektronima i odatle proizvode kemijski aktivne ione i radikale koji se podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji (kemijska reakcija između dvaju elemenata različitih agregatnih stanja) na ili neposredno uz zagrijanu površinu supstrata gdje se taloži tanki sloj. Ova tehnika ujedinjuje prednosti CVD i PVD procesa. Kemijska reakcija taloženja odvija se kod temperature od približno 500°C. Relativno niska temperatura prevlačenja štiti supstrat i omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionjivošću [3].



**Slika 16.** Prikaz PACVD procesa [13]

### 3.3.1. Parametri PACVD procesa

- temperatura: 300°C; 500 – 600°C,
- tlak:  $10^{-3}$  Pa; 10 – 1000Pa,
- napajanje generatora plazme: istosmjerna ili izmjenična struja različitih frekvencija,
- debljina sloja prevlake: 1-10  $\mu\text{m}$ ,
- vrste nanesenog sloja: TiN, TiC, TiCN, TiAlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , DLC (eng. *Diamond Like Carbon*),
- reakcijski plinovi:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$  [3].

### 3.3.2. Prednosti i nedostaci PACVD procesa

Neki od nedostataka PACVD procesa [3]:

- otežano nanošenje visoko čistih slojeva,
- zahtijeva korištenje vakuum sistema za proizvodnju plazme, kao i sofisticiraniji reaktor za održavanje plazme,
- skuplji od konvencionalnog CVD procesa.

Glavna prednost, u odnosu na druge CVD metode, je relativno niska temperatura odvijanja procesa što omogućava taloženje slojeva (dijamant, kubični bor nitrid, itd.) na veliki spektar osnovnih materijala (pločice od tvrdog metala, brzorezni čelici), a od ostalih prednosti treba istaknuti fleksibilnost u pogledu mikrostrukture sloja i njegova taloženja koje mogu biti zasebno kontrolirane.

PACVD postupak prevlačenja može naći primjenu tamo gdje je tehnologija važnija od troškova proizvodnje, kao i tamo gdje je niska temperatura nanošenja prevlake potrebna za temperaturno osjetljive predmete koji ne mogu biti obrađeni konvencionalnim CVD postupkom.



## 4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*) [14].

### 4.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike)

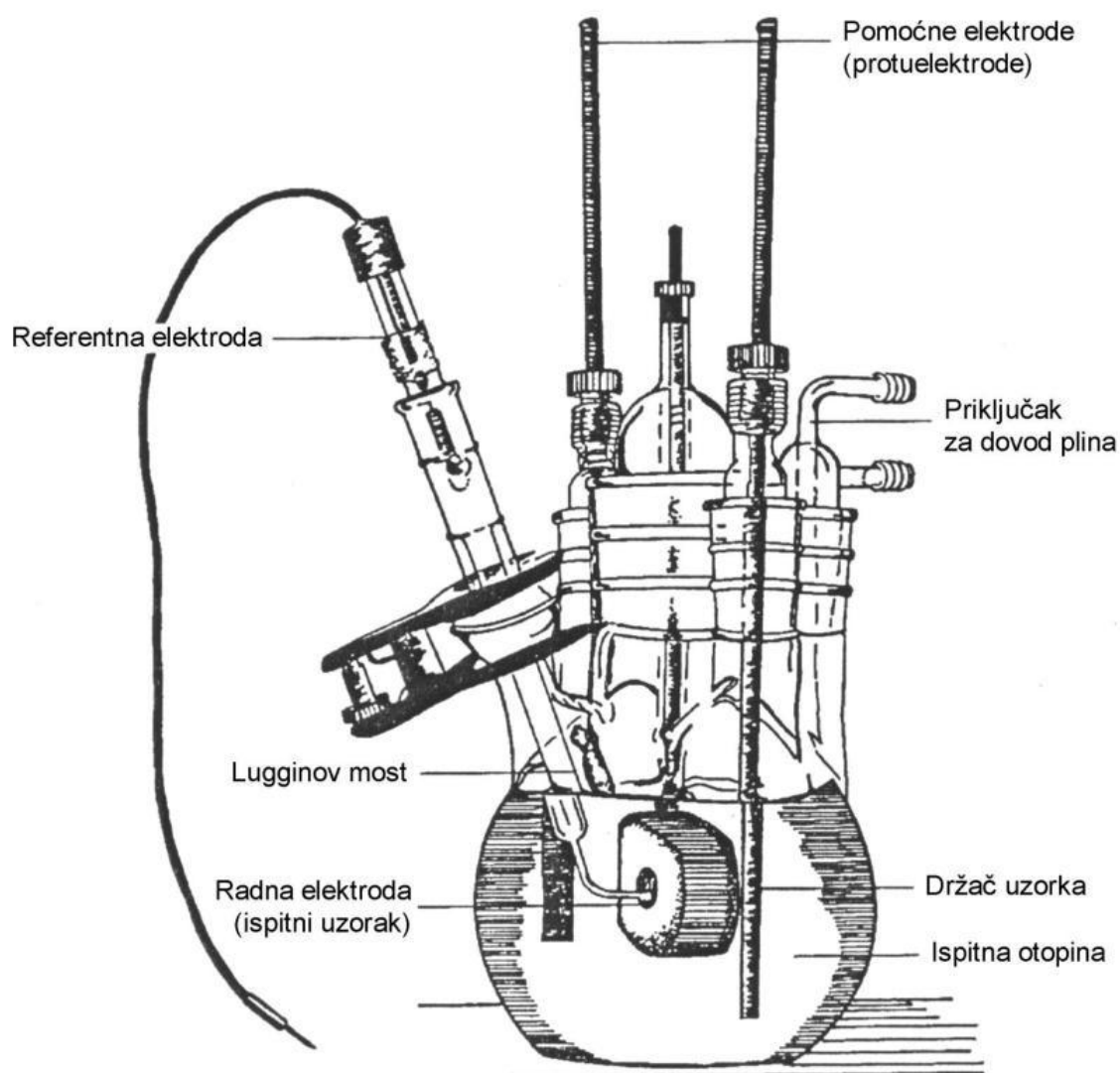
Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. **Slika 17** prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera  $\varnothing 16$  mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od  $1 \text{ cm}^2$ .

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala  $+0,242\text{ V}$  u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [14].



**Slika 17.** Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [15]

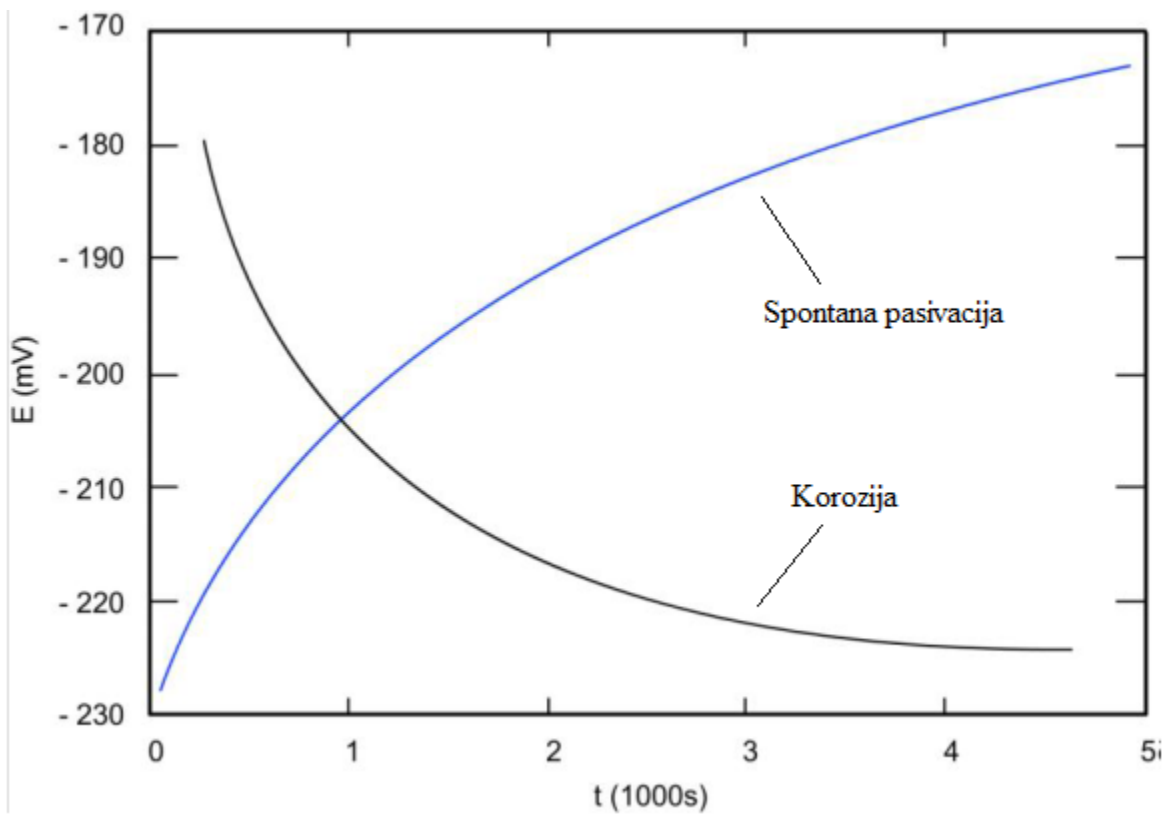
#### 4.1.1. Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu E-t mogu izgledati kao na **slici 18**, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [15].

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ( $I_a = I_k = I_{kor}$ ). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju),
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s  $\eta$  i naziva prenaponom [14].



**Slika 18.** Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  [15]

#### 4.1.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi (1), temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-a) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje je:

$j$  – gustoća struje [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ],

$j_0$  – gustoća struje izmjene,

$\eta$  – prenapon,  $\eta = E - E^0$  [mV],

$z$  – broj elektrona,

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ ,

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,

$T$  – Termodinamička temperatura [K],

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler–Volmerova jednačba poprima slijedeći oblik (2):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik (3):

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (3)$$

koja se može pisati i u slijedećem obliku (4):

$$\eta = a + b \cdot \log j \text{ - Tafelova jednačba} \quad (4)$$

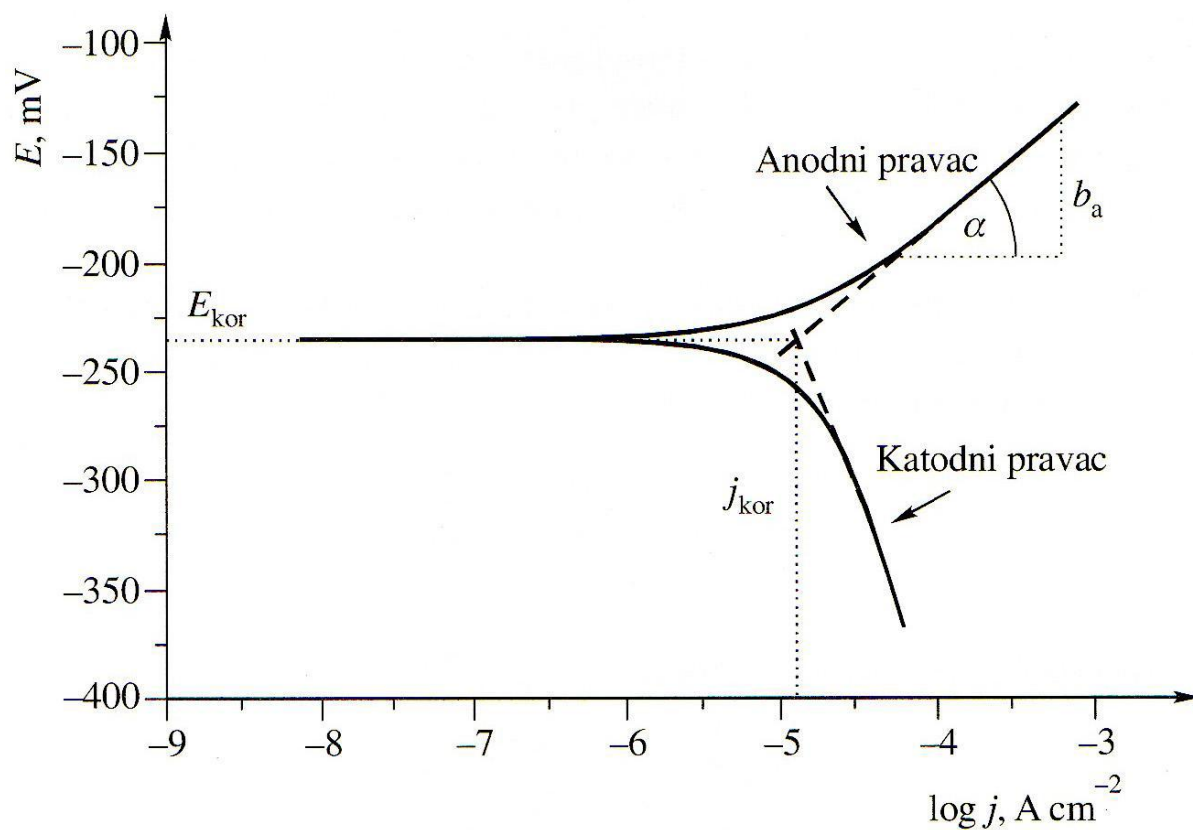
gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 ; \quad a_k = \frac{2,303RT}{azF} \log j_0 \quad (5)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \text{ - nagib anodnog Tafelovog pravca,} \quad (6)$$

$$b_c = \frac{2,303RT}{azF} \text{ - nagib katodnog Tafelovog pravca.} \quad (7)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ( $E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$ ) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ( $E - \log j$ ). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{\text{kor}}$  i korozijskog potencijala (**slika 19**).



**Slika 19.** Prikaz Tafelove ekstrapolacije [15]

## 4.2. Ispitivanja izmjeničnom strujom

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC – tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodpozicija i elektroorganskih sinteza [14].

Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika), dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

### 4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz –1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [16].

*Amplituda – visina izmjenično promjenjivog signala,*

*Frekvencija – broj titraja u sekundi [ $Hz = s^{-1}$ ],*

*Fazni pomak – pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal.*

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran **Ohmovim zakonom**:

$$E = IR \tag{8}$$

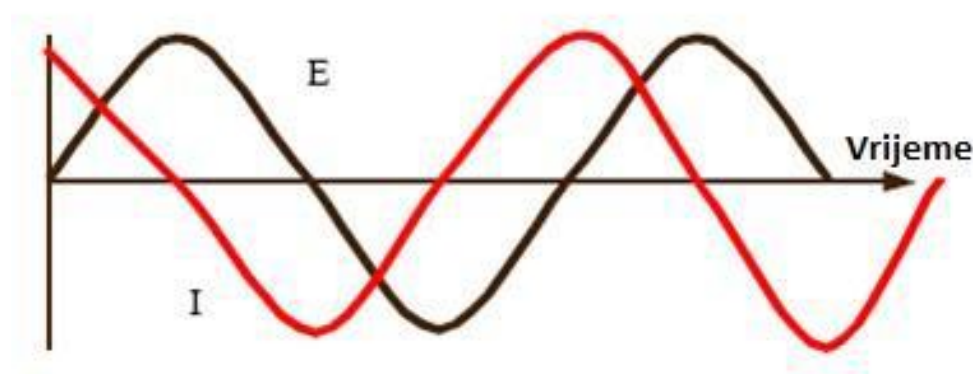
gdje je **E** potencijal, **I** struja, **R** otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

$$E = IZ \quad (9)$$

gdje je  $Z$  Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala  $\Delta E$  mora biti vrlo mala ( $|\Delta E| < 10 \text{ mV}$ ), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. **Slika 20** prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala  $E$  kroz dati krug i rezultirajuću struju  $I$ . Krivulje za  $E$  i  $I$  se razlikuju po amplitudi i po vremenu pomaknute su jedna od druge, tj. nisu u fazi. [15]



**Slika 20.** Sinusoidalni val za narinuti potencijal ( $E$ ) i rezultirajuću struju ( $I$ ) [14]

Strujni sinusoidalni val se može opisati jednadžbom [14]:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (10)$$

$I(t)$  – trenutna struja

$f$  – frekvencija [Hz]

$A$  – maksimalna amplituda

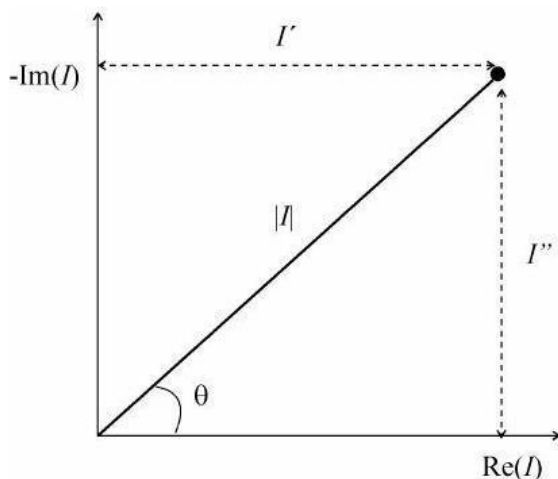
$t$  – vrijeme

$\omega$  – frekvencija [ $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ] ( $\omega = 2\pi f$ )

$\varphi$  – fazni kut



Vektorska analiza omogućava prikladnu metodu karakterizacije AC krivulja. Ona opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se može grafički opisati (**slika 21**) kao vektor definiran faznim kutom ( $\varphi$ ) i veličinom struje ( $I$ ), te osima koje su definirane kao realna ( $I'$ ) i imaginarna ( $I''$ ). U numeričkoj analizi vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.



**Slika 21.** Vektor opisan realnim  $I'$  i imaginarnim  $I''$  koordinatama [14]

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog i strujnog vala definirana je s obzirom na referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je  $90^\circ$  van faze. AC strujni vektor se tako može definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad \text{gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (11)$$

Impedancijski vektor je moguće izračunati na način [14]:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (12)$$

Pa slijedi:

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (13)$$

Prema **slici 20** apsolutna vrijednost impedancije tj. radius vektor je [14]:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (14)$$

a fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (15)$$

Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje čistog električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije je da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnoga kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozijske može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Karakterizacija apsorpcije/desorpcije i formiranje filma na površini elektrode može se odrediti iz njihovih kapaciteta. Međutim, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provesti i potrebno je određeno iskustvo u mjerenjima. [15]

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada korištena su tri različita čelika od tri različitih proizvođača. Primjenom kalotesta određene su debljine PACVD slojeva, ispitana su elektrokemijska svojstva slojeva u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi te su uspoređeni rezultati korozijske postojanosti određene primjenom metode anodne i katodne polarizacije (Tafel) s elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za uzorak B1 a za ostale uzorke su uspoređeni rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije.

Metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije  $v_{kor}$ , snimanjem  $E-t$  dijagrama određen je korozijski potencijal  $E_{kor}$ , dok je snimanjem polarizacijskih krivulja određena otpornost materijala  $R_p$ . Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom također je određena otpornost materijala  $R_p$ .

Točni nazivi proizvođača te udjeli elemenata u pojedinom uzorku vidljivi su u **tablici III**.

**Tablica III.** Kemijski sastav ispitivanih uzoraka [17-19]

Proizvođač/ Oznaka	Oznaka	C	Cr	Mo	V	Si	Mn	W	Co
KIND&CO RPU-ESU	1.2367 X38CrMoV5-3	0,38	5,00	3,00	0,50	0,40	0,40	-	-
Uddeholm Vida 1 ESR	1.2343 X37CrMoV5-1 H11	0,38	5,00	1,30	0,40	1,00	0,40	-	-
Böhler K 390 PM	-	2,47	4,20	3,80	9,00	0,55	0,4	1,00	2,00

Prije postupka prevlačenja uzoraka, bile su potrebne predobrade. Radi postizanja boljih svojstava prevlake uzorci su toplinski obrađeni, a potom nitrirani.

Kod primjene postupka nitriranja, u najvećem broju slučajeva, predmeti se prije nitriranja toplinski obrađuju zbog toga da se dobije optimum njihovih mehaničkih svojstava. Toplinska obrada prije nitriranja ima još i tu važnu ulogu, da se dobije sitnozrnata struktura koja olakšava primanje dušika, i koja je potrebna za stvaranje besprijekornog nitriranog sloja na površini. Nakon toplinskih obrada, a prije nitriranja, slijedi mehanička obrada brušenjem ili poliranjem.

Toplinska obrada odvijala se u vakuumskoj peći. Prednosti vakuumske peći leže u obradi predmeta bez oksidacije i razgradnje postojećih oksida, nema potrebe za naknadim čišćenjem, te nema razugljičenja. Značajno su manje deformacije i promjene dimenzija u odnosu na ostale načine toplinske obrade. Postupak je pogodan za automatsko vođenje cijelog procesa uz visoku ponovljivost. Velika prednost je i mogućnost izvođenja više postupaka odjednom (kaljenje + popuštanje). [20]

Parametri obrada za pojedini uzorak mogu se vidjeti u **tablici IV**. Nakon predobrada, a prije prevlačenja, uzorci su odmašćeni s 96% alkoholom.

**Tablica IV.** Parametri toplinske obrade ispitivanih uzoraka

Oznaka (Proizvođač)	Toplinska obrada		Oznaka uzorka
	Osnovna	Površinska	
X38CrMnOV5-3 1.2367 (KIND&CO RPU-ESU)	$\vartheta_a=1060^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=620^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=570^{\circ}\text{C}$	TiCN prevlaka 500°C/ 8 h	A2
X37CrMoV5-1 H11 1.2343 (Uddeholm Vida 1 ESR)	$\vartheta_a=1010^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=500^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=570^{\circ}\text{C}$	TiN prevlaka 500°C/ 6 h 5% N <sub>2</sub>	B1
Böhler K 390 PM	$\vartheta_a=1180^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=500^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=540^{\circ}\text{C}$	TiCN prevlaka 500°C/ 6 h	C2
Böhler K 390 PM	$\vartheta_a=1180^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=500^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=540^{\circ}\text{C}$	TiBN prevlaka	C3

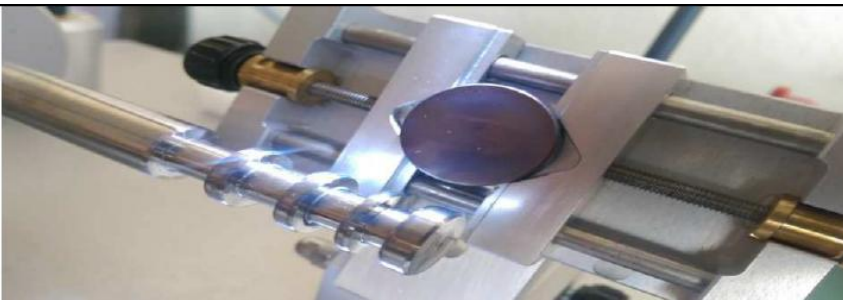

### 5.1. Mjerenje debljine prevlake kalotesterom




Kalotester je uređaj koji omogućava mjerenje debljine prevlake. Metoda se svrstava među metode odnošenja jer se tijekom ispitivanja oštećuje prevlaka kako bi se mogla odrediti debljina uzorka. Preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva, te mikroskopu na kojem se kasnije gleda nastalo oštećenje prevlake. [25] Kalotester je prikazan na **slici 22**, a tijek postupka ispitivanja prikazan je u **tablici V**.



**Slika 22.** Kalotester za mjerenje debljine sloja [21]

**Tablica V.** Tijek postupka ispitivanja debljine prevlake kalotesterom

<p>Nakon čišćenja uzorka od moguće prašine, stežemo ga na spravu</p>	
<p>Odaberemo kuglicu za ispitivanje. Na ekranu pomoću kontrolnih tipki odredimo parametre ispitivanja (brzinu vrtnje i vrijeme trajanja vrtnje)</p>	

<p>Kuglica se pozicionira na rotirajući cilindar tako da ostvari kontakt s uzorkom. Dodaje se nekoliko kapi dijamantnog abraziva kako bi se ostvarilo trenje između podloge i kuglice.</p>	
<p>Rotiranjem cilindra, rotira se kuglica te stvara udubljenje na prevlaci.</p>	
<p>Nakon što je kuglica probila prevlaku, uzorak je spreman za mjerenje pod mikroskopom.</p>	

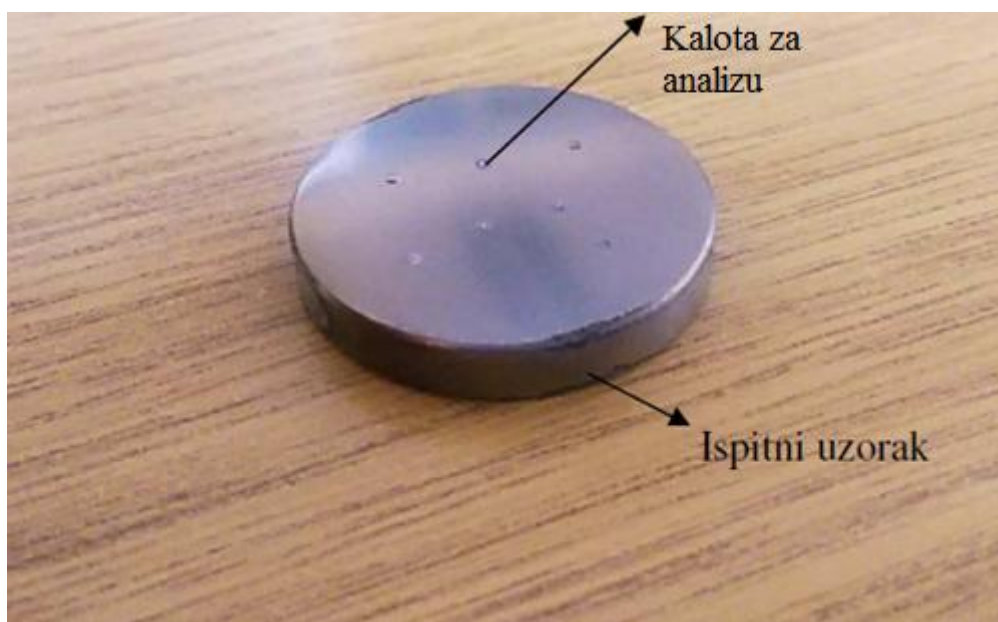
Parametri postupka su brzina vrtnje, vrijeme trajanja postupka i promjer kuglice. Za ovo ispitivanje parametri su navedeni u **tablici VI**. Točnost rezultata se povećava s korištenjem kuglice većeg promjera [21]. Vrijednosti brzine i vremena od 60 okretaja u minuti i 50 sekundi su se pokazale najboljim za dobivanje kalote za mjerenje debljine.

**Tablica VI.** Parametri postupka

Brzina vrtnje [okr/min]	60
Vrijeme trajanja postupka [s]	50
Promjer kuglice [mm]	25



Za potrebe mjerenja dovoljne su tri kalote, međutim neki puta trenje između kuglice i uzorka nije dovoljno, pa se rotiranje zaustavlja prije vremena. Iz tog razloga je na uzorcima probijanje provedeno pet puta, dok se kod analize koriste srodni podaci. Uzorak s kalotama za analizu prikazan je na **slici 23**.



**Slika 23.** Ispitni uzorak s kalotama za analizu

Slijedi pregledavanje uzoraka pod svjetlosnim mikroskopom. U Laboratoriju za materijalografiju nalazi se svjetlosni mikroskop Olympus GX51 (**slika 24**,).

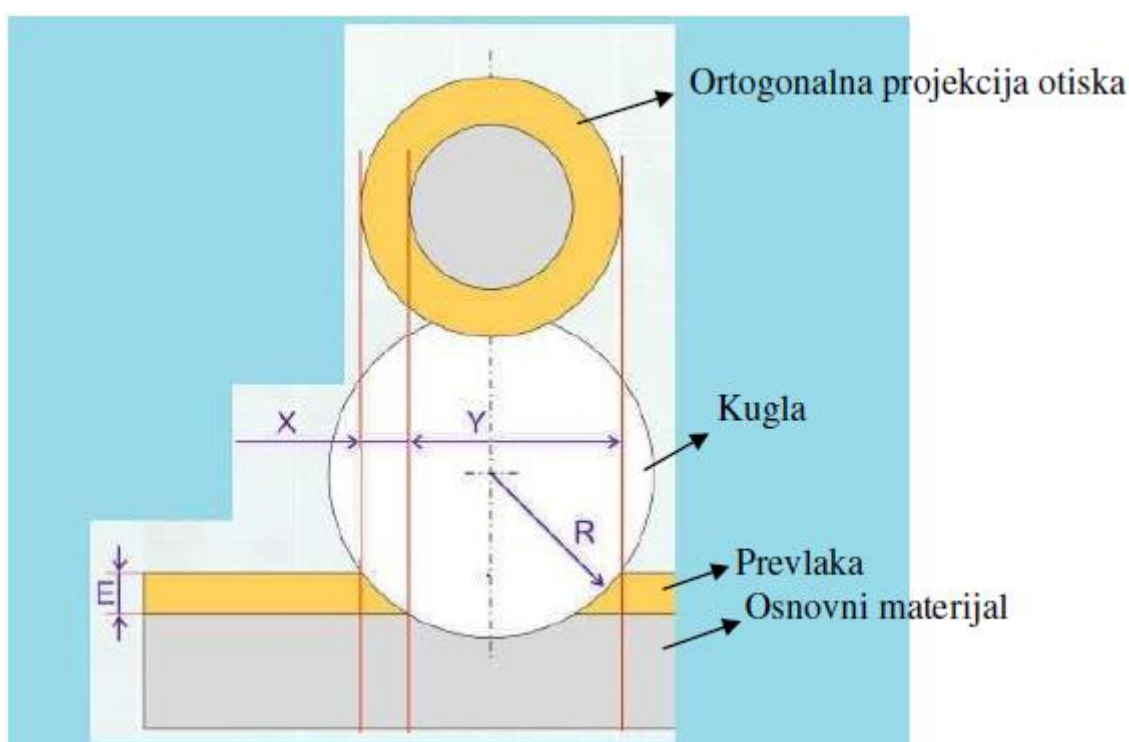


**Slika 24.** Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [22]

Debljina prevlake određuje se računski pomoću empirijske formule (16)

$$E = \frac{X \cdot Y}{\text{promjer kuglice}} \quad (16)$$

gdje  $E$  predstavlja debljinu prevlake [ $\mu\text{m}$ ], dok su  $X$  i  $Y$  [ $\mu\text{m}$ ] specifične izmjere otisaka za analizu prikazane na **slici 25**.



**Slika 25.** Specifične izmjere otiska

Nakon što se provedu mjerenja, potrebno je izračunati debljine prevlake, te za svaki uzorak odrediti srednju vrijednost debljine prema izrazu (17)

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3} \quad (17)$$

gdje je  $\bar{E}$  [ $\mu\text{m}$ ] srednja vrijednost za tri mjerenja otisaka na jednome uzorku. Rezultati analize debljine za pojedine uzorke prikazani u **tablici VII** i **tablici VIII**.



**Tablica VII.** Rezultati debljine prevlake uzoraka A2 i B1 u  $\mu\text{m}$ 

Uzorak A2		Mjerenja			Uzorak B1		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
<b>X</b>	136	131	141		<b>X</b>	129	113	123
<b>Y</b>	684	778	768		<b>Y</b>	760	767	649
<b>E</b>	3,72	4,08	4,33		<b>E</b>	3,92	3,47	3,19
<b><math>\bar{E}</math></b>		4			<b><math>\bar{E}</math></b>		3,5	

**Tablica VIII.** Rezultati debljine prevlake uzoraka C2 i C3 u  $\mu\text{m}$ 

Uzorak C2		Mjerenja			Uzorak C3		Mjerenja	
	1.	2.	3.			1.	2.	3.
<b>X</b>	108	121	99		<b>X</b>	116	166	164
<b>Y</b>	813	721	685		<b>Y</b>	903	692	708
<b>E</b>	3,51	3,49	2,71		<b>E</b>	4,19	4,59	4,64
<b><math>\bar{E}</math></b>		3,2			<b><math>\bar{E}</math></b>		4,5	

## 5.2. Elektrokemijska DC ispitivanja

Elektrokemijska korozijska DC ispitivanja provedena su sukladno normi ASTM G5-94 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Određeni su parametri opće korozije: korozijski potencijal ( $E_{\text{kor}}$ ), gustoća korozijske struje ( $j_{\text{kor}}$ ), brzina korozije ( $v_{\text{kor}}$ ), polarizacijski otpor ( $R_p$ ).

Korozijski potencijal  $E_{\text{kor}}$  određen je mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 900 s. Konačna izmjerena vrijednost je uzeta kao korozijski potencijal. Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga  $E_{\text{ok}}$ , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren, tj. na radnoj elektrodi se ne odvija elektrokemijska reakcija. Primjenom vanjskog izvora, radna elektroda se polarizira na potencijal  $\pm 250$  mV u odnosu na korozijski potencijal te se mjeri struja odziva. Mjerenjima se dobiva Tafelov dijagram koji prikazuje ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu. Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne (+ 250 mV u odnosu na  $E_{\text{kor}}$ ) i katodne (- 250 mV u odnosu na  $E_{\text{kor}}$ )

krivulje polarizacije i korozijskog potencijala  $E_{kor}$  dobije se logaritam gustoće korozijske struje  $j_{kor}$ . Polarizacijski otpor materijala  $R_p$  je određen iz Tafelovog dijagrama za područje polarizacije  $\pm 20$  mV u odnosu na korozijski potencijal. Brzina korozije  $v_{kor}$  određena je iz Tafelovog dijagrama, sukladno normi ASTM G5-94, prema formuli (18):

$$v_{kor} = \frac{0.13 \cdot j_{kor} \cdot E_w}{\rho} \quad (18)$$

gdje je:

$\rho$  – gustoća,  $g/cm^3$ ,

$j_{kor}$  – gustoća korozijske struje,  $\mu A/cm^2$ ,

$E_w$  – ekvivalentna masa ispitivanog uzorka, g.

Na **slici 26** je prikazana je oprema za ispitivanja istosmjernom strujom DC (Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, radna elektroda, referentna elektroda, te ispitivani uzorak, svi uronjeni u otopinu NaCl, računalo/program SoftCorr III).



**Slika 26.** Oprema za DC ispitivanja [22]

Ispitivanja svih uzoraka provedena su pri sobnoj temperaturi u 3.5%-tnoj otopini NaCl. Na **slici 27** lijevo dan je prikaz elektrokemijske ćelije u kojoj su provedena ispitivanja, dok je desno prikazan detalj ćelije sa naglaskom na sustav radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču.



**Slika 27.** Ispitna ćelija (lijevo), radna elektroda/ispitivani uzorak u nosaču (desno) [22]

Izmjerene vrijednosti DC ispitivanja su:

$E_{kor}$  - korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel zasićenoj elektrodi (ZKE, engl. *Saturated Calomel Electrode*) poznatog potencijala od +0,242 V,

$j_{kor}$  - gustoća korozijske struje,

$b_a$  i  $b_c$  - nagib anodnog i katodnog Tafelovog pravca,

$v_{kor}$  - brzina korozije,

$R_p$  - polarizacijski otpor.

### 5.2.1. Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka A2

Ispitivanja su provedena u 3.5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

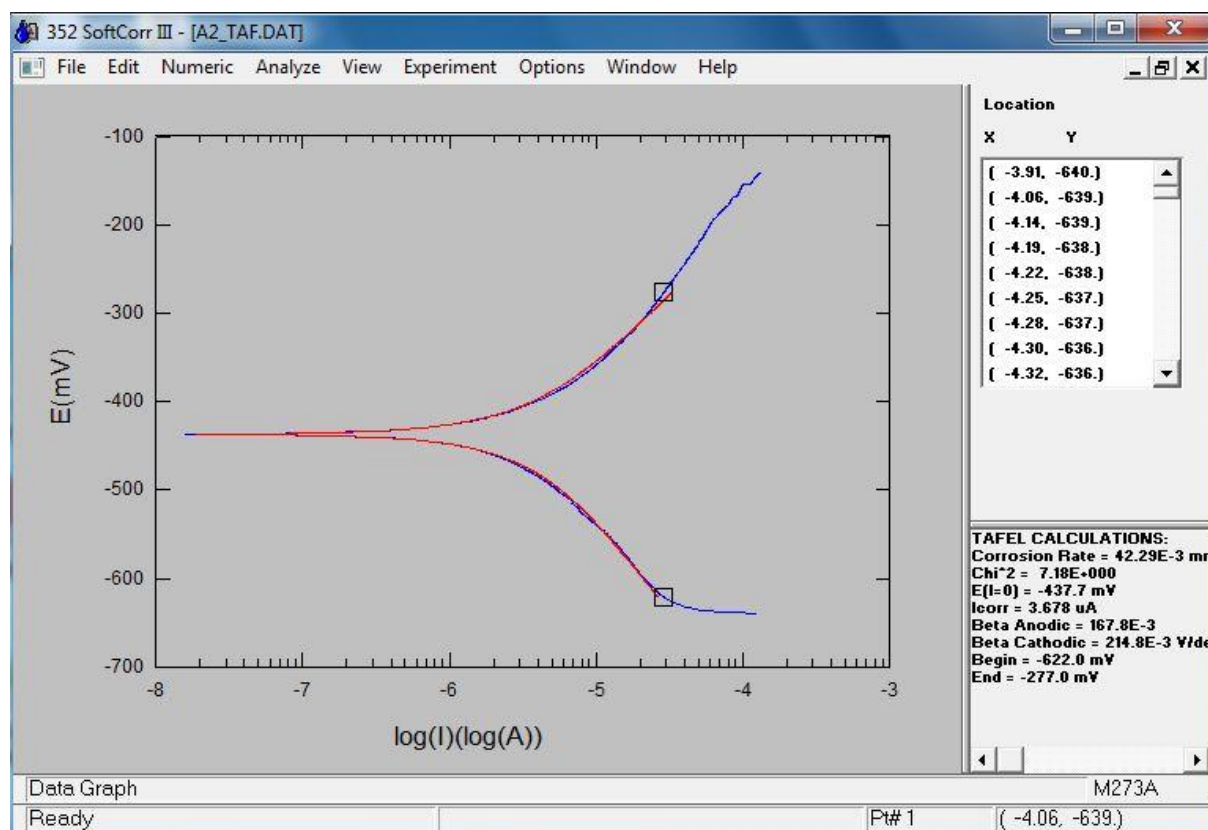
- uzorak A2 = KIND&CO RPU-ESU + TiCN prevlaka
- temperatura elektrolita:  $T = 22 \pm 2$  °C

Rezultati ispitivanja prikazani su u **tablici IX**.

**Tablica IX.** Rezultati DC ispitivanja za uzorak A2

$T$ [°C]	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$\nu_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
22±2	-437	3678	0.167	0.214	0.042	4.67

Na **slici 28** prikazana je polarizacijska krivulja ispitivanog uzorka A2 pri sobnoj temperature.



**Slika 28.** Polarizacijska krivulja ispitivanog uzorka A2 pri sobnoj temperaturi

### 5.2.2. Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka B1

Ispitivanja su provedena u 3.5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

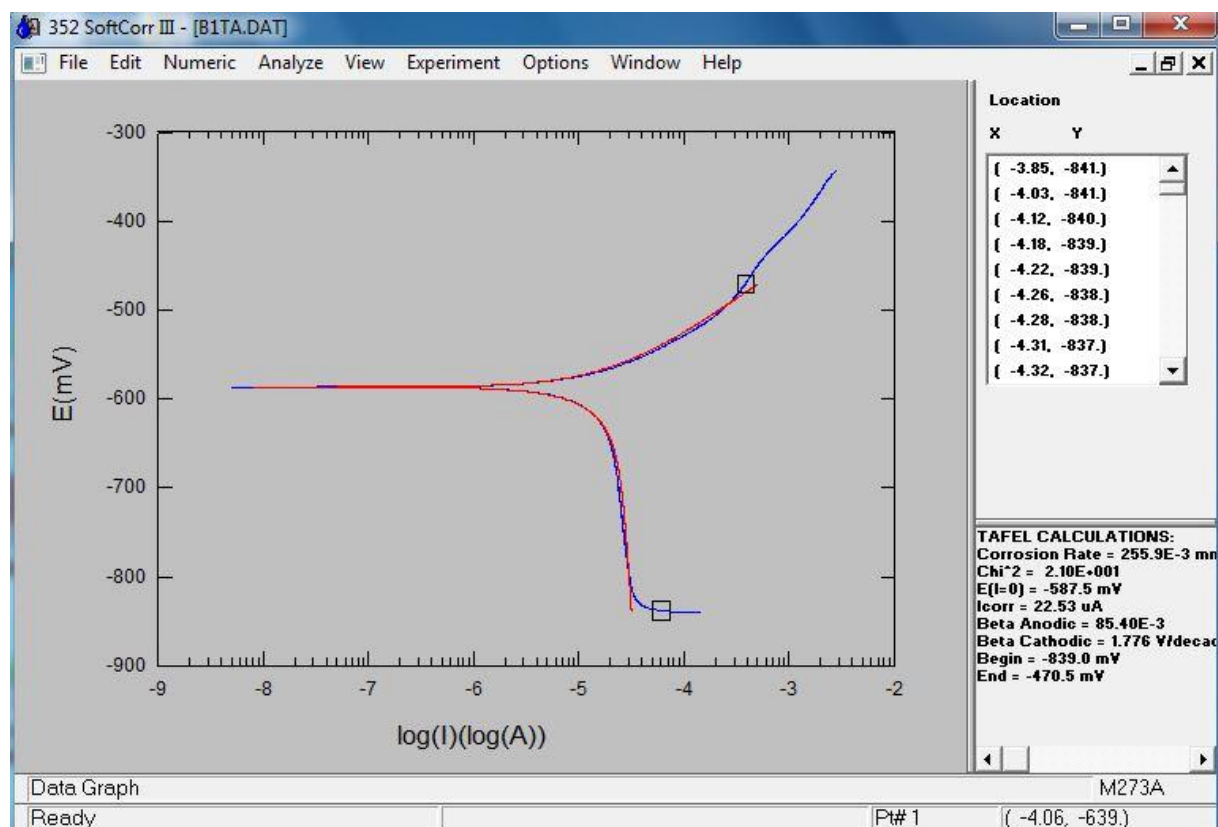
- uzorak B1 = Uddeholm Vida 1 ESR + TiN prevlaka
- temperatura elektrolita:  $T = 22 \pm 2$  °C

Rezultati ispitivanja prikazani su u **tablici X**.

**Tablica X.** Rezultati DC ispitivanja za uzorak B1

$T$ [°C]	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$\nu_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
22±2	-587	22530	0.085	1.776	0.255	1,363

Na **slici 29** prikazana je polarizacijska krivulja ispitnog uzorka B1 pri sobnoj temperaturi.



**Slika 29.** Polarizacijska krivulja ispitnog uzorka B1 pri sobnoj temperaturi

### 5.2.3. Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka C2

Ispitivanja su provedena u 3.5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

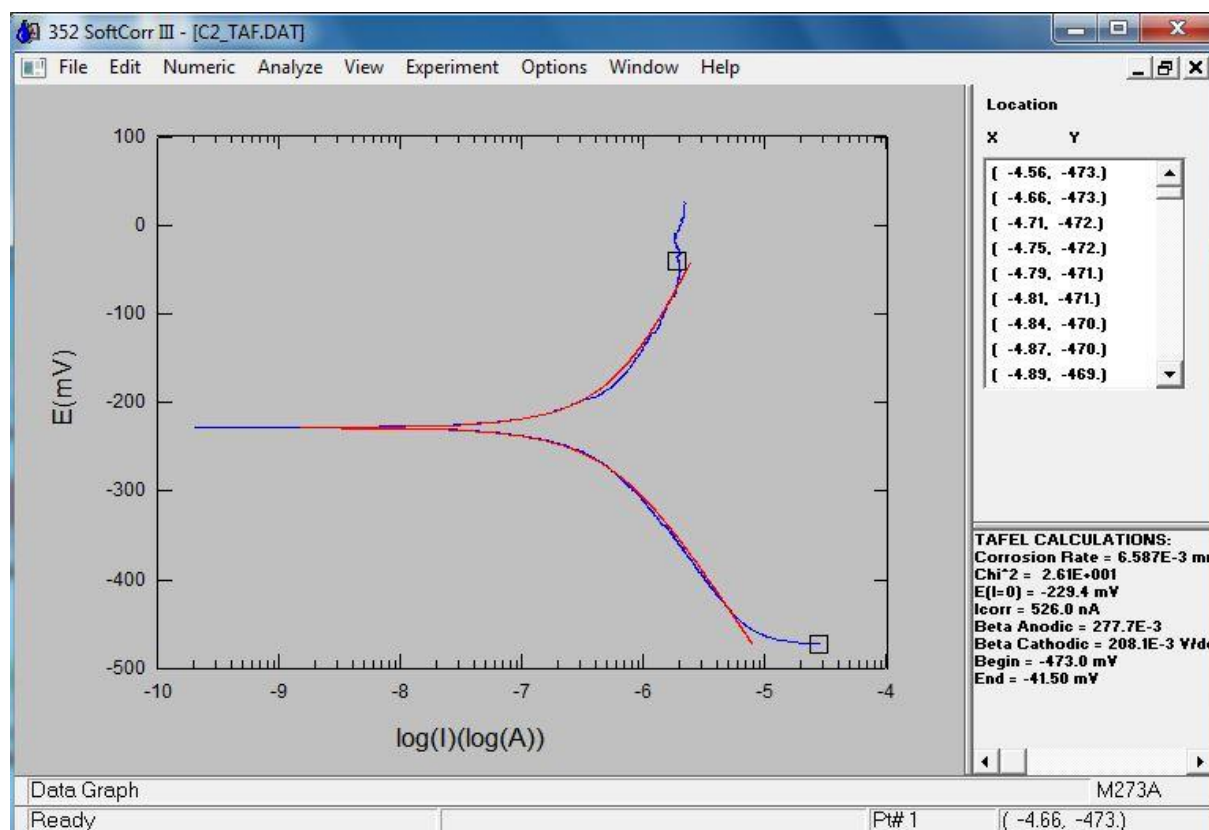
- uzorak C2 = Böhler K 390 PM + TiCN prevlaka
- temperatura elektrolita:  $T = 22 \pm 2$  °C

Rezultati ispitivanja prikazani su u **tablici XI**.

**Tablica XI.** Rezultati DC ispitivanja za uzorak C2

$T$ [°C]	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$\nu_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
22±2	-229	526	0.277	0.208	0.006	54

Na **slici 30** prikazana je polarizacijska krivulja ispitivanog uzorka C2 pri sobnoj temperature.



**Slika 30.** Polarizacijska krivulja ispitivanog uzorka C2 pri sobnoj temperaturi



### 5.2.4. Elektrokemijska DC ispitivanja uzorka C3

Ispitivanja su provedena u 3.5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

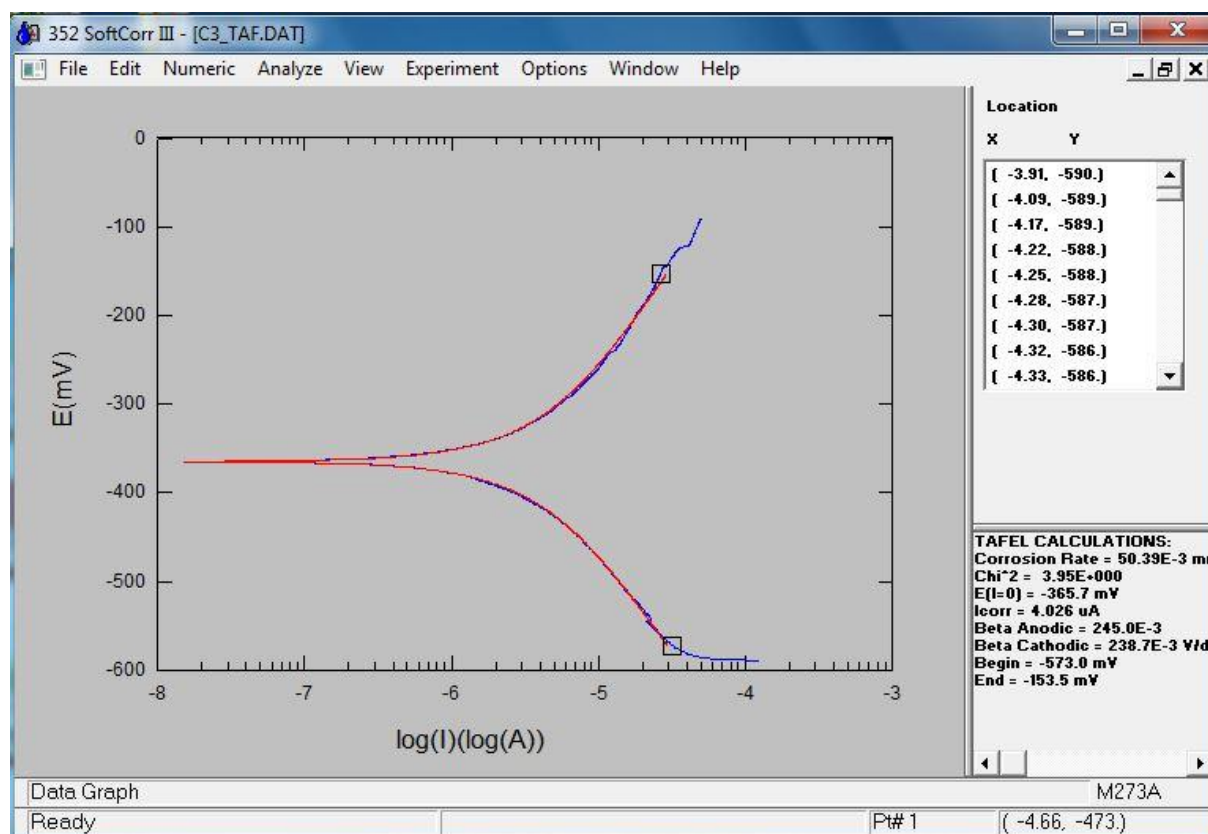
- uzorak C2 = Böhler K 390 PM + TiBN prevlaka
- temperatura elektrolita:  $T = 22 \pm 2$  °C

Rezultati ispitivanja prikazani su u **tablici XII**.

**Tablica XII.** Rezultati DC ispitivanja za uzorak C3

$T$ [°C]	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$v_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
22±2	-366	4026	0.245	0.238	0.050	9

Na **slici 31** prikazana je polarizacijska krivulja ispitnog uzorka C3 pri sobnoj temperaturi.



**Slika 31.** Polarizacijska krivulja ispitnog uzorka C3 pri sobnoj temperaturi

### 5.2.5. Usporedba rezultata

Prilikom ispitivanja određeno je ponašanje korozijskog potencijala u otvorenom krugu, snimljeni su Tafelovi dijagrami te je napravljena usporedba rezultata korozijske postojanosti za uzorke od različitog čelika sa istom prevlakom (A2 i C2) te za uzorke od istog čelika s različitom prevlakom (C2 i C3). Usporedba rezultata prikazana je u **tablici XIII** i **tablici XIV**.

**Tablica XIII.** Usporedba rezultata DC ispitivanja za uzorke A2 i C2

<i>Uzorak</i>	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$v_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
A2	-437	3678	0.167	0.214	0.042	4.67
C2	-229	526	0.277	0.208	0.006	54

**Tablica XIV.** Usporedba rezultata DC ispitivanja za uzorke C2 i C3

<i>Uzorak</i>	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$j_{kor}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$b_a$ [V/dek]	$b_c$ [V/dek]	$v_{kor}$ [mm/god]	$R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]
C2	-229	526	0.277	0.208	0.006	54
C3	-366	4026	0.245	0.238	0.050	9

Usporedbom rezultata uzoraka A2 i C2 dolazimo do zaključka da je uzorak C2 ima manju gustoću korozijske struje  $j_{kor}$ , odnosno brzinu korozije  $v_{kor}$  što znači da je korozijski postojaniji od uzorka A2.

Usporedbom rezultata uzoraka C2 i C3 dolazimo do zaključka da je uzorak C2 ima manju gustoću korozijske struje  $j_{kor}$ , odnosno brzinu korozije  $v_{kor}$  što znači da je korozijski postojaniji od uzorka C3.



### 5.3. Mjerenje elektrokemijske impedancije

Određivanje svojstva otpornosti prevlake provedeno je elektrokemijskim impedancijskim mjerenjima u 3.5%-tnoj otopini NaCl otvorenoj prema okolnoj atmosferi na uređaju Potenciostat/galvanostat Versastat 3 u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu (**slika 32.**). Mjerenja su provedena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji u kojoj je prevučeni uzorak radna elektroda ispitne površine 1 cm<sup>2</sup>. Zasićena kalomel elektroda je korištena kao referentna elektroda, a za pomoćne elektrode su korišteni grafitni štapići. Mjerenja su provedena na sobnoj temperature 22±2 °C za područje frekvencije od 10000 Hz do 100 mHz te amplitudu promjene potencijala od 5 mV.



**Slika 32.** Oprema za EIS ispitivanja

### 5.3.1. Ispitivanja uzorka B1 elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Ispitivanja su provedena u 3.5 % otopini NaCl uz sljedeće parametre:

- uzorak B1 = Uddeholm Vida 1 ESR
- temperatura elektrolita:  $T = 22 \pm 2$  °C
- $A = 5$  mV
- $f = 10000$ - $0.1$  Hz

Rezultati ispitivanja prikazani su u **tablici XV**.

**Tablica XV.** Rezultati ispitivanja uzorka B1 elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

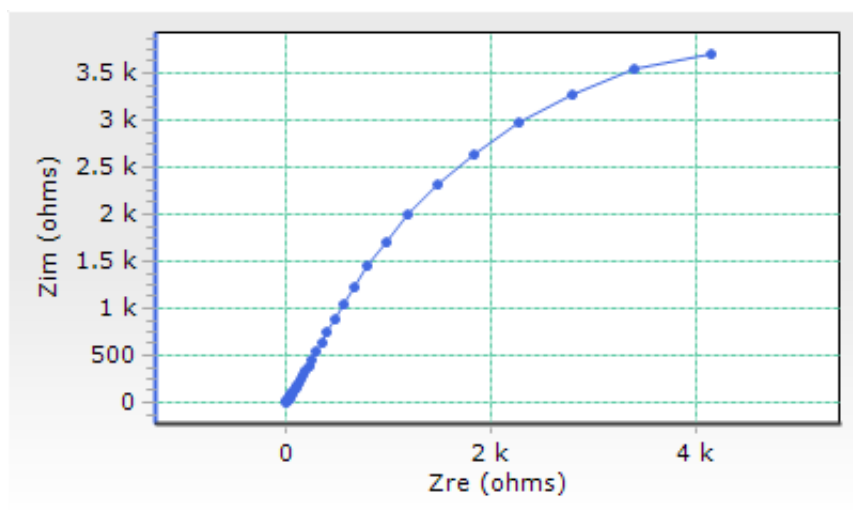
$T$ [°C]	$E_{kor}$ vs ZKE [mV]	$R_{\Omega}$ [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
$22 \pm 2$	-182	4.674	11.359

Izmjerene vrijednosti EIS ispitivanja su:

$E_{kor}$  - korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel zasićenoj elektrodi (ZKE, engl. *Saturated Calomel Electrode*) poznatog potencijala od +0,242 V

$R_{\Omega}$  – otpor elektrolita

$R_p$  - polarizacijski otpor



**Slika 33.** EIS ispitivanje uzorka B1 u 3,5%-tnoj otopini NaCl

### 5.3.2. Usporedba rezultata uzorka B1 dobivenih Tafel metodom i EIS

U **tablici XVI** je prikazana usporedba rezultata različitih metoda ispitivanja korozijske postojanosti za uzorak B1.

**Tablica XVI.** Usporedba rezultata različitih metoda ispitivanja za uzorak B1

<i>Metoda</i>	<i>E<sub>kor</sub> vs ZKE</i> [mV]	<i>R<sub>p</sub></i> [kΩcm <sup>2</sup> ]
Tafel	-587	1.876
EIS	-182	11.359

Kao što je vidljivo iz **tablice XVI** rezultati korozijske postojanosti su različiti i izrazito loši što upućuje na nekorektno proveden postupak prevlačenja.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedene su različite metode ispitivanja korozijske postojanosti različitih prevlaka dobivenih PACVD postupkom.

Temeljem prikaza utjecajnih čimbenika i principa metoda planirana su i provedena ispitivanja na pripremljenim uzorcima pri sobnoj temperaturi. Ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije provedena su na svim uzorcima, dok je ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno samo na uzorku B1.

Usporedbom rezultata ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije došlo se do zaključka da uzorak C2 (čelik Böhler K 390 PM sa TiCN prevlakom) pokazuje najbolju korozijsku postojanost.

Usporedbom rezultata različitih metoda ispitivanja korozijske postojanosti za uzorak B1 (čelik X37CrMoV5-1H11 sa TiN prevlakom) dobiveni su različiti rezultati što upućuje na to da metoda Tafelove ekstrapolacije nije najbolje rješenje za ispitivanje korozijske postojanosti PACVD prevlaka te da je postupak prevlačenja na uzorku B1 nekorektno proveden.

## LITERATURA

- [1] Članak: *Primjena prevlaka u industriji*, Titan Sisak, 2012.
- [2] T. Filetin, K. Grilec: *Postupci modificiranja i prevlačenja površina*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [3] B. Matijević, M. Stupnišek; *Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala*; Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [4] M. Gojić: *Površinska obrada materijala*, Metalurški fakultet, Zagreb, 2010.
- [5] D. Krumes: *Toplinska obrada*, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [6] B. Matijević: *Modificiranje i prevlačenje površinskih slojeva*, Predavanje iz kolegija tribologija i inženjerstvo površina, FSB, Zagreb, 2013.
- [7] D. Landek; *Podloge za vježbu iz kolegija 'Proizvodne tehnologije'*, dio Toplinska obrada, 2013.
- [8] Lj. Stamenković: *Zaštita materijala 48, Hemijska depozicija iz parne faze*, 2007.
- [9] Z. Krapinec: *Alati od brzoreznih čelika prevučeni CVD i PVD prevlakama namijenjeni za obradu odvajanjem čestica*, seminar iz kolegija „Inženjerstvo i modificiranje površina, FSB 2008.
- [10] Iscar - Hrvatska: Seminar 2007.
- [11] Z. Krapinec: *Alati od brzoreznih čelika prevučeni CVD i PVD prevlakama namijenjeni za obradu odvajanjem čestica*, seminar iz kolegija „Inženjerstvo površina“, FSB 2008.
- [12] Iscar - Hrvatska: Oznake TM bez prevlaka i osnova, Seminar 2002.
- [13] Web: [www.rubig.com](http://www.rubig.com) [01.07.2015.]
- [14] E. Stupnišek-Lisac: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [15] Stojanović I., *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza*, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [16] Z. Mandić: *Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 2*, Predavanja iz kolegija Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.

- [17] Web: [http://www.kind-co.de/en/pdf/downloads\\_prospekte/tq1\\_gb.pdf](http://www.kind-co.de/en/pdf/downloads_prospekte/tq1_gb.pdf)  
[01.07.2015.]
- [18] Web: [http://www.uddeholm.com/files/PB\\_vidar\\_1\\_esr\\_english.pdf](http://www.uddeholm.com/files/PB_vidar_1_esr_english.pdf)  
[01.07.2015.]
- [19] Web: <http://www.bohler-edelstahl.com/files/K390DE.pdf> [01.07.2015.]
- [20] Suzuki S., Kakita K., "*A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials*", Journal of Surface Analysis, Sendai, 2005.
- [21] TRIBOTechnic, "*Calotester-user's guide*", Clichy, 2010.
- [22] [http://www.lznhamburg.de/fileadmin/user\\_upload/Bilder/Fotos\\_zT\\_300\\_x\\_300/GX51\\_01.jpg](http://www.lznhamburg.de/fileadmin/user_upload/Bilder/Fotos_zT_300_x_300/GX51_01.jpg) [01.07.2015.]
- [23] Židov B., Diplomski rad, FSB Zagreb, 2012.